LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XLIII - VOLUME XLIII - 1913

PARTE PRIMA

ROMA

PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XLIII

PARTE PRIMA

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 30 gennaio 1913)

Calcagni G. e **Bernardini L.** — Basicità degli acidi organici contenenti ossidrili alcoolici . . . . pag. 1
Calcagni G. — Basicità degli acidi organici contenenti ossidrili alcoolici — Nota II . . . . » 12
Mascarelli L. — Formazione spontanea di basi iodoniche contenenti iodio in un nucleo eterociclico pentaatomico . . . . » 26
Scagliarini G. e **Casali A.** — Ossidazione anodica dell'ammoniaca in ambiente acido in presenza dei sali d'argento. . . . . » 30
Sirovich G. — Analisi del granato del fosso del Tavolato . . . . » 36
Angelico F. e **Catalano G.** — Sulla presenza della formaldeide nei succhi delle piante verdi . . . . . » 38
Palazzo C. F. e **Marogna G.** — Sopra alcuni acil-derivati delle ammino-piridine α e β . . . . . . » 44
Palazzo C. F. — Sulla stereo-isomeria della tricloroacetaldossima . . . . » 51
Palazzo F. C. e **Egidi V.** — Sul contegno della cloralossima rispetto all'acqua e agli alcali. . . . . » 57
Palazzo F. C. e **Marogna G.** — Sintesi di due ossi-tetrazoli isomeri da azo-immide e acido fulminico. . » 69
Meneghini D. — Sulla ossidazione catalitica dell'ammoniaca — Nota II . . . . » 81
Francesconi L e **Scarafia P.** — Essenza della Santolina Chamae-cyparissus. Formula del Santolinenone $C^{10}H^{16}O$ — Nota III . . . . » 90

FASCICOLO II.

(Pubblicato il 24 febbraio 1913).

Qnartaroli A. — Sull'idrolisi del nitrato di bismuto . pag. 97

Agostinelli C. — Sopra alcuni prodotti di addizione dell'acido stifnico . . . . » 124
Puxeddu E. — Su alcuni nuovi polimeri dei fenoli a catena propenilica . . . . » 128
Puxeddu E. — Azione dell'acido nitroso sull'etilisoeugenolo . . . . » 133
Coppadoro A. — Gli equilibri nel sistema: cloruro di bario, nitrato di sodio, nitrato di bario, cloruro di sodio e acqua . . . . » 138
Francesconi L. e **Sernagiotto E.** — Bupleurol — L'alcool dell'essenza di bupleurum fruticourum . . » 153
Bongiovanni C. — Azione dell'acido arsenioso, arsenico e fosforico sull'albumina . . . . » 161
Bargellini G. — Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone — Nota IX . . . . » 164
Nasini R. e **Porlezza C.** — Sull'esistenza di acque naturali ozonizzate e probabili teorie del fenomeno. L'acqua forte delle Bagnore nel Monte Amiata. . . . » 176
Pieroni A. — Sopra un nuovo metodo per la preparazione di soluzioni colloidali. . . . . » 197

FASCICOLO III.

(Pubblicato l'1 marzo 1913).

Parravano N. — Il sistema bismuto-selenio. . . pag. 201
Parravano N. — Il sistema antimonio-selenio . . » 210
Parravano N. — I fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari. VI. — Casi limiti con lacuna di miscibilità allo stato liquido e allo stato solido . . . . . pag. 220
Bianchi G. — Sul prodotto di condensazione del piperonalio con l'uretano etilico — Nota I. . . . . . » 237
Nasini R. e **Porlezza C.** — Sulla presenza di notevoli quantità di acido borico nelle acque minerali di Salsomaggiore . . . . » 244
Nasini R. e **Ageno F.** — Volatilità dell'acido borico nel vapor di acqua, ed ebullizione delle sue soluzioni sature con fase solida. . . . . » 249
Nasini R. e **Porlezza C.** — Ricerche sulla radioattività delle acque sorgive del Monte Amiata ed esperienze sulla dispersione atmosferica della regione . . » 258
Nasini R. — Per la storia della spettrochimica . . » 274
Nasini R. e **Ageno F.** — Sulla presenza dell'uranio in roccie italiane. Graniti dell'isola di Montecristo e tufo radioattivo di Fiuggi . . . . » 279
Nasini R e **Baschieri E.** — Analisi di una molibdenite di Calabria . . . . » 283
Gallo G. — Sulla formazione della ruggine. . . » 288

FASCICOLO IV.

(Pubblicato il 23 aprile 1913).

Gastaldi C. e **Chierchi F.** — Sul comportamento del difeniltrichetone cogli aminocomposti — Nota I. . pag. 299
Oliveri-Mandalà E. e **Noto F.** — Azione dell'acido azotidrico su gli eteri dell'acido isosolfocianico ed isocianico. Costituzione dell'acido azotidrico — Nota V . 304
Francesconi L e **Sernagiotto E.** — Azione del cloruro di nitrosile sull'essenza del Bupleurum fruticosum. Nitrosocloruri. Derivati e prodotti di decomposizione. Aldeide diidrocuminica — Nota III . . . . » 315
Nasini R., Marino L., Ageno F. e **Porlezza C.** — L'acqua acidulo alcalina di Uliveto. Nuova analisi e ricerche chimico-fisiche. . . . . » 321
Giorgis G. e **Gallo O.** — Contributo allo studio della pozzolana . . . . » 353
Gallo G. — Contributo all'elettrometallurgia dello Zinco » 361
Oddo B. — Sulle proprietà basiche degli indoli e sui loro polimeri. Nota IV sul gruppo dell'indolo . . » 385
Francesconi L. e **Sernagiotto E.** — La Δ 1-5 diidrocuminaldeide.Il β-fellandrene nell'essenza del Bupleurum fruticosum . . . . » 394
Francesconi L. e **Sernagiotto E.** — L'essenza di Seseli Bocconi . . . . » 402

FASCICOLO V.

(Pubblicato il 24 maggio 1913).

Marino L. e **Toninelli A.** — Ricerche sui seleniti asimmetrici. Sui prodotti di addizione della piperidina cogli acidi selenioso e solforoso — Nota II. . .. pag. 409
Marino L. — Ricerche sulla preparazione tecnica della Barite — Nota I . . . . » 416
Marino L. e **Danesi D.** — Ricerche sulla preparazione tecnica della barite. Riduzione dei solfati alcalino-terrosi con differenti gas . . . . » 423
Marino L. e **Danesi D.** — Ricerche sulla preparazione tecnica della barite. Su un forno rotativo atto a produrre in modo continuo solfuro di bario per riduzione del solfato con sostanze gassose — Nota III . . . » 434
Paternò E. e **Medigreceanu F.** — Studi sulle soluzioni colloidali — I. Ricerche sopra alcuni peptonati metallici . . . . » 439
Francesconi L. e **Sernagiotto E.** — L'essenza di Crithmum maritimum Linn. di Sardegna — Nota I. . . . » 446
Parravano N. — Equilibri nei sistemi quaternari. VII. I cammini di solidificazione di miscugli quaternari da cui si separano cristalli misti binari o ternari . . » 454

Parravano N. — Equilibri nei sistemi quaternari — VIII. Sistemi quaternari con cristalli misti binari con lacuna di miscibilità . . . . pag. 469
Auwers v. K. — Sulla storia della spettrochimica . » 488
Marino L. e **Pellegrini A.** — Determinazione volumetrica dell'acido ipofosforo e degli ipofosfiti . . . » 494
Marino L. e **Becarelli R.** — Ricerche sulle combinazioni sub-alogenate di alcuni elementi. — Sul cosidetto sottoioduro di bismuto. . . . . » 498
Porlezza C. e **Norzi G.** — Sul tufo radioattivo di Fiuggi. Gas occlusi — Contenuto in radio ed uranio. . » 504
Porlezza C. e **Norzi G.** — Concentrazione dell'emanazione radioattiva dei gas dei soffioni boraciferi mediante il carbone a bassa temperatura. . . . . . . » 510
Oliveri-Mandalà E. e **Noto F.** — Sopra alcune azidi dell'acido carbammico . . . . » 514

FASCICOLO VI.

(Pubblicato il 16 giugno 1913).

Bellucci I. — Su alcune incompatibilità farmaceutiche del salolo . . . . pag. 521
Bachilli D. — Ricerche sperimentali sulle rocce marnose dell'Umbria . . . . » 529
Oliveri-Mandalà E. e **Calderaro E.** — Azidi dell'acido carbammico dai chetoni — Nota VII . . . . » 538
Charrier G. e **Ferreri G.** — Eterificazione di o-ossi-azocomposti — Nota II. . . . . » 543
Ponzio G. — Sulla formazione degli azo- e disazofenoli » 559
Palazzo F C. — Sulla tautomeria dell'acido fulminico » 563
Bellucci I. e **Grassi L.** — L'impiego del Cupferron nella separazione del titanio dall'alluminio . . . . » 570
Francesconi L. e **Sernagiotto E.** — Sul Bupleurol o Diidronerol. Costituzione — Nota II . . . . . » 576
Errera G. — Ossidazione dell'ossichetoperinaftindene — Nota III . . . . » 583
Parravano N. — Equilibri nei sistemi quaternari. IX. Sistemi quaternari con cristalli misti ternari con lacuna di miscibilità . . . . » 594
Francesconi L. e **Sernagiotto E.** — I costituenti dell'essenza del « Crithmum M.» Un nuovo terpene naturale — Nota II. . . . . » 608

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Basicità degli acidi organici contenenti ossidrili alcoolici.

Nota di G. CALCAGNI e L. BERNARDINI.

Dopo lo studio di Ostwald [1] sulla grandezza di affinità degli acidi in generale, nessun'altro, per quanto sappiamo, ha cercato di determinare quale parte prendesse nelle reazioni l'ossidrile alcoolico degli ossiacidi organici.

È noto che la sostituzione di gruppi negativi ad atomi di idrogeno negli acidi aumenta la forza di questi; infatti la costante di dissociazione assume valori sempre più elevati a mano a mano che crescono gli aggruppamenti negativi nella molecola. Anzi l'entrata di gruppi negativi anche in sostanze diverse dagli acidi conferisce un comportamento speciale agli idrogeni non sostituiti, cioè essi sono capaci di scambiarsi con un metallo. A queste sostanze è stato dato il nome di pseudoacidi da Hantzsch, il quale ha ammesso che in esse si presenti un fenomeno di desmotropia nel senso delle formole:

$$R . CH_2 . NO_2 \text{ e } R . CH{=}NOOH$$

Finchè si sostituiscono gli atomi d'idrogeno in un acido organico con gruppi negativi diversi dagli OH, per es.: Cl, Br, NO_2 ecc., allora è facile comprendere che la loro azione si debba limitare a rinforzare la dissociazione dell'H carbossilico, o, tutto al più, a conferire proprietà acide ad un altro idrogeno della molecola. Ma quando introduciamo in un acido un OH, è evidente che l'idrogeno di questo già si trova nelle condizioni di scambiarsi con un metallo non solo, ma di passare anche allo stato di ione. Quindi oltre ad eserci-

[1] Zeit. f. phys. Ch. 3. 170, 241, 369.

tare un'azione sull'H carbossilico, potrebbe a sua volta subire una identica azione: e mentre gli alcoli non sono capaci di mandare ioni H in soluzione, infatti non conducono la corrente elettrica, potrebbe ciò accadere quando si trovassero gli ossidrili alcoolici in una molecola in presenza di carbossili. Che i carbossili siano capaci di agirein questo senso lo dimostra il fatto che persino le immidi di acidi bibasici che hanno l' aggruppamento $\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}>NH$, possono sostituire l'H del gruppo NH con un metallo. Perciò era importante esaminare il comportamento di questi acidi verso le diverse basi; nessun metodo poteva servire bene come quello della conducibilità elettrica misurata a diverse diluizioni durante la neutralizzazione dell'acido. La prima base adoperata per questo scopo è stato l'ammoniaca, base monoacida e debole, perchè più manifeste fossero le discontinuità sulle curve di neutralizzazione. Infatti nel caso di un acido monobasico dopo la formazione di un sale neutro, l'aumento successivo della base non apporterà forti aumenti della conducibilità, poichè la base è capace di dare pochi ioni OH'. Ma è nostra intenzione di adoperare qualche altra base più debole e biacida, come per es. $Be(OH)_2$, la quale già è stata adoperata per l'acido lattico [1]) che si dimostrò verso di essa come un acido bibasico.

Le posizioni che gli ossidrili possono assumere sono diversissime: possono far parte di un gruppo alcoolico primario, o secondario, o terziario; possono essere più o meno vicino al gruppo carbossilico e perciò subire più o meno la sua azione; possono essere compresi fra più gruppi carbossilici come negli acidi malico, tartarico, citrico ecc. Perciò noi abbiamo creduto opportuno considerare separatamente tutti questi singoli casi, per arrivare a generalizzazioni più complete.

Ma il nostro esame si è esteso anche alla possibilità di titolare questi acidi con una base forte come la KOH, adoperando come indicatore la fenolftaleina. Perciò di tutti quegli acidi, che abbiamo potuto avere allo stato solido perfettamente puri e anidri, sono state preparate le soluzioni per pesata diretta e poi accuratamente controllate per titolazione con KOH.

[1]) Acc. Lincei, vol. XIX, serie 5, 2 sem., pag. 229, 1910.

Le norme osservate nella preparazione delle soluzioni sono quelle seguite già da uno di noi (l. c.).

La normalità degli acidi era calcolata esclusivamente in base al numero di carbossili contenuti nella molecola, per rendere il calcolo più semplice. Dopo la completa neutralizzazione si misuravano anche altre soluzioni con forti eccessi di NH_3 per seguire oltre quel punto la curva e osservare se presentasse o no altre discontinuità.

Di ogni soluzione veniva misurata la conducibilità per cinque diluizioni successivi (nelle tabelle $r = 1$ si riferisce alla diluizione di partenza). Le misure furono fatte a 25°; le conducibilità sono le specifiche moltiplicate per 10^6. Nelle rappresentazioni grafiche si sono prese come ascisse le concentrazioni in molecole di NH_3 per una molecola di acido e come ordinate le conducibilità specifiche.

In questo primo lavoro esponiamo i risultati ottenuti nella graduale neutralizzazione degli acidi glicolico, lattico, α-ossibutirrico, ossisobutirrico, malico, tartarico, e citrico con l'ammoniaca. Essi sono raccolti nelle seguenti tabelle e diagrammi:

TABELLA I.

Conducibilità specifiche. Acido glicolico + NH_3.

Numero	Molecole di base per una di acido	$v = 1$	2	4	8	16
1	0	0,5847	0,4073	0,2794	0,1871	0,1137
2	0,1333	0,5222	0,3559	0,2473	0,1695	0,1084
3	0,2667	0,5895	0,3652	0,2364	0,1574	0,09962
4	0,5333	0,8710	0,4799	0,2686	0,1582	0,09228
5	0,8000	1,230	0,6473	0,3394	0,1828	0,09685
6	1	1,507	0,7813	0,4126	0,2090	0,1099
7	1,200	1,583	0,8231	0,4373	0,2315	0,1232
8	1,467	1,571	0,8298	0,4355	0,2386	0,1299
9	1,734	1,590	0,8298	0,4408	0,2386	0,1311
10	1,867	1,577	0,8265	0,4350	0,2355	0,1268
11	2	1,589	0,8348	0,4444	0,2427	0,1329
12	2,134	1,575	0,8298	0,4126	0,2416	0,1336
13	2,400	1,590	0,8399	0,4444	0,2417	0,1330
14	2,534	1,596	0,8365	0,4408	0,2355	0,1274

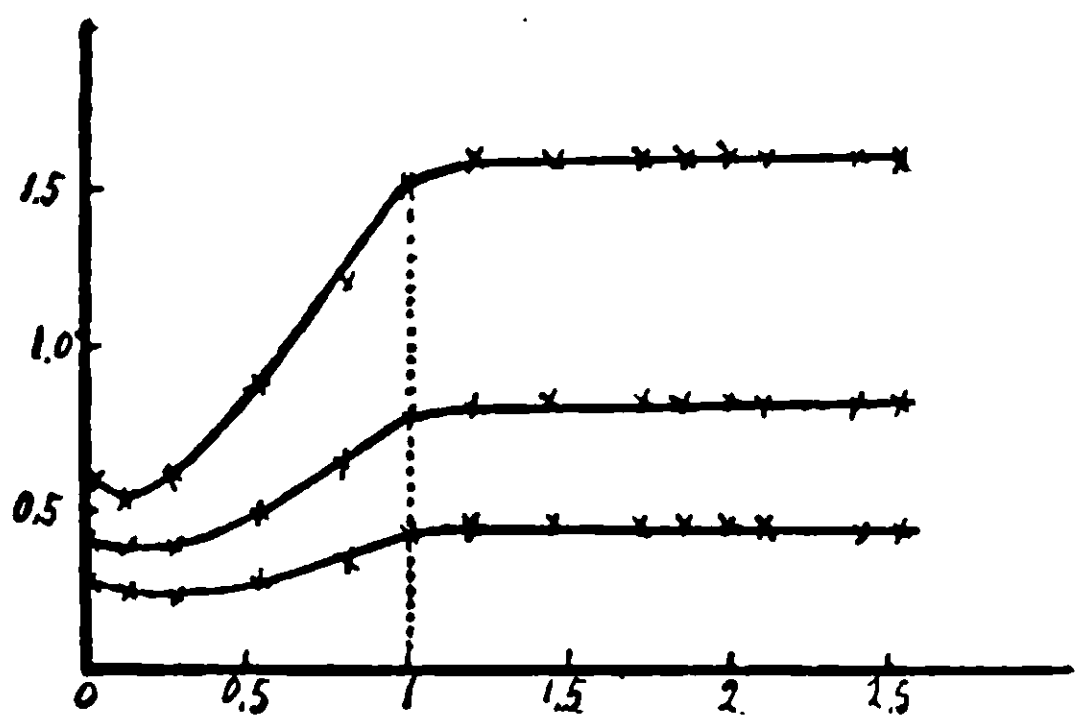



FIG. 1

Tabella II.

Conducibilità specifiche. Acido lattico + NH_3.

Numero	Molecole di base per una di acido	v = 1	2	4	8	16
1	0	0,7401	0,5268	0,3615	0,2343	0,1372
2	0,1333	0,6559	0,4572	0,3195	0,2112	0,1208
3	0,2667	0,6375	0,4211	0,2830	0,1895	0,1114
4	0,5333	0,8402	0,4762	0,2792	0,1640	0,09341
5	0,8000	1,163	0,6176	0,3333	0,1808	0,09761
6	1	1,420	0,7384	0.3842	0,1971	0,1024
7	1,200	1,539	0,7904	0,4131	0,2194	0,1163
8	1,467	1,533	0,7969	0,4181	0,2327	0,1215
9	1,734	1,568	0,8168	0,4300	0,2258	0,1202
10	1,867	1,571	0,8200	0,4287	0,2294	0,1225
11	2	1,584	0,8235	0,4334	0,2304	0,1242
12	2,134	1,575	0,8233	0,4317	0,2344	0,1243
13	2,400	1.610	0,8335	0,4392	0,2347	0,1255
14	2,534	1,604	0,8402	0,4440	0,2365	0,1280

Fig. 2.

Tabella III.

Conducibilità specifiche. Acido α-ossibutirrico — XII_3.

Numero	Molecole di base per una di acido	v 1	2	4	8	16
1	0	0,8380	0,5539	0,3540	0,2275	0,1342
2	0,1333	0,6748	0,4532	0,2986	0,1919	0,1124
3	0,2667	0,6498	0,4140	0,2649	0,1708	0,1053
4	0,5333	0,8413	0,4663	0,2643	0,1550	0,09135
5	0,8000	1,139	0,6001	0,3151	0,1631	0,09060
6	1	1,378	0,7139	0,3671	0,1896	0,09975
7	1,200	1,464	0,7595	0,3949	0,2084	0,1102
8	1,467	1,501	0,7798	0,4074	0,2161	0,1176
9	1,734	1,621	0,8383	0,4394	0,2309	0,1292
10	1,867	(1,694)	(0,8828)	(0,4601)	0,2456	0,1287
11	2	(1,715)	(0,8997)	(0,4675)	0,2476	0,1317
12	2,134	1,501	0,7838	0,4132	0,2203	0,1172
13	2,400	1,564	0,8197	0,4298	0,2294	0,1229

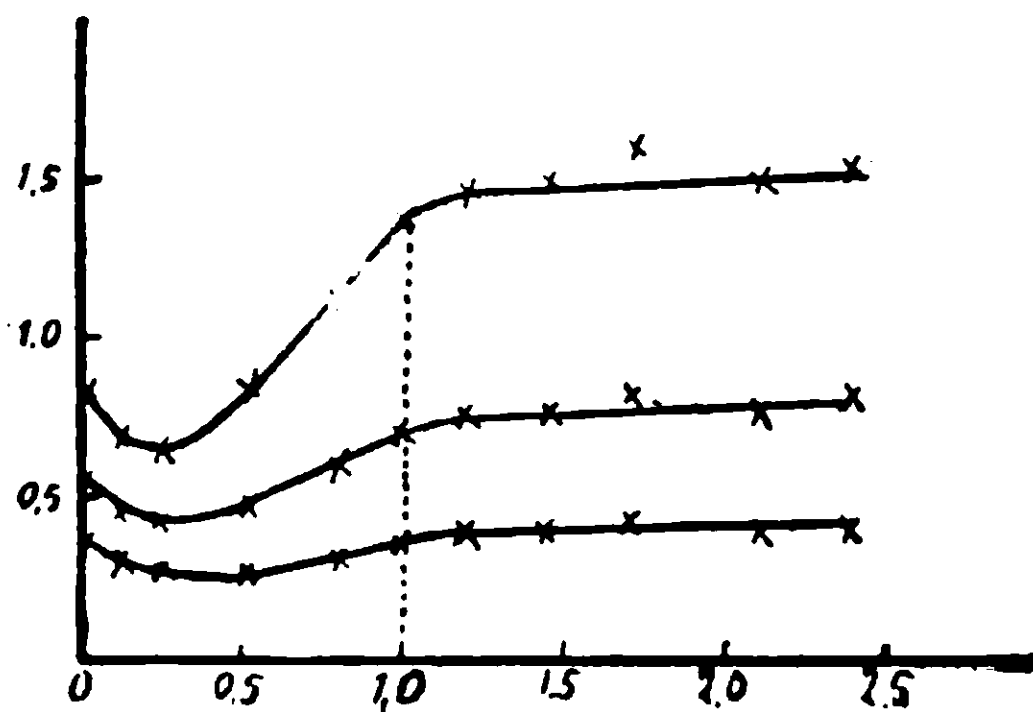



Fig. 3

TABELLA IV.

Conducibilità specifiche. Acido isossibutirrico - NH_3.

Numero	Molecole di base per una di acido	v = 1	2	4	8	16
1	0	0,4472	0,3083	0,2086	0,1385	0,08752
2	0,1333	0,4049	0,2709	0,1812	0,1242	0,08136
3	0,2667	0,5007	0,2977	0,1863	0,1188	0,07580
4	0,5333	0,7992	0,4283	5,2351	0,1331	0,07801
5	0,8000	1,140	0,5918	0,3079	0,1635	0,08805
6	1	1,389	0,7143	0,3629	0,1871	0,09967
7	1,200	1,430	0,7391	0,3841	0,2033	0,1089
8	1,467	1,443	0,7469	0,3905	0,2110	0,1120
9	1,734	1,439	0,7510	0,3952	0,2110	0,1125
10	1,867	1,452	0,7563	0,3992	0,2129	0,1137
11	2	1,470	0,7695	0,4119	0,2226	0,1197
12	2,134	1,467	0,7681	0,4066	0,2246	0,1188
13	2,400	1,471	0,7695	0,4050	0,2149	0,1150
14	2,534	1,477	0,7686	0,4083	0,2214	0,1186

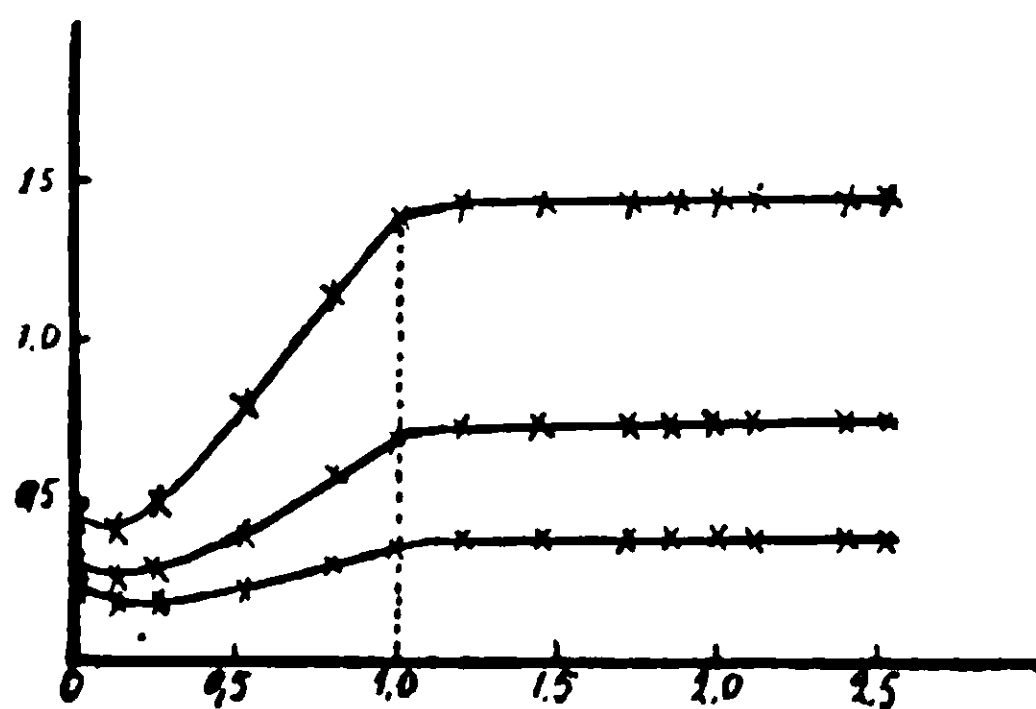



FIG. 4

Tabella V.

Conducibilità specifiche. Acido malico + NH_3.

Numero	Molecole di base per una di acido	r = 1	2	4	8	16
1	0	0,5574	5,3802	0,2490	0,1577	0,09548
2	0,2778	0,4684	0,3129	0,2063	0,1315	0.08050
3	0,5555	0,5256	0,3148	0,1912	0,1176	0,07075
4	0,8333	0,6630	0,3632	0,2020	0,1163	0,06789
5	1.0	0,7634	0,4091	0,2200	0,1217	0,06906
6	1,111	0,8420	0,4489	0,2381	0,1298	0,07265
7	1,667	1,316	0,6901	0,3563	0,1861	0,09699
8	2,0	1,614	0,8151	0,4205	0,2218	0,1153
9	2,222	1,719	0,8958	0,4655	0,2412	0,1259
10	2,778	1,741	0,9062	0,4768	0,2486	0,1339
11	3,0	1,734	0,9062	0,4749	0,2507	0,1321
12	3,411	1,732	0,9062	0,4719	0,2497	0,1308
13	3,889	1,739	0,9164	0,4826	0,2551	0,1352
14	5,000	1,739	0,9147	0,4829	0,2572	0,1371

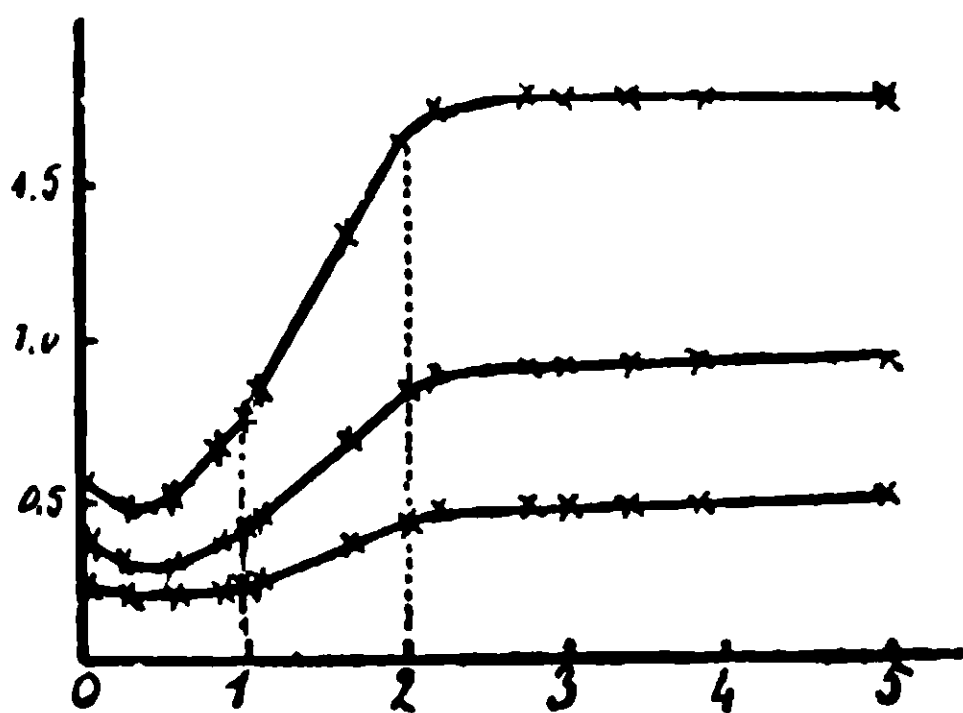



Fig. 5

TABELLA VI.

Conducibilità specifiche. Acido tartarico + NH_3.

Numero	Molecole di base per una di acido	v = i	2	4	8	16
1	0	1,278	0,8609	0,5646	0,3594	0,2210
2	0,1389	1,128	0,7671	0,5100	0,3288	0,2047
3	0,2778	1,052	0,7102	0,4697	0,3043	0,1902
4	0,4167	1,063	0,6838	0,4421	0,2836	0,1755
5	0,5555	1,123	0,6849	0,4276	0,2685	0,1657
6	0,6667	1,190	0;7017	0,4242	0,2608	0,1575
7	0.8333	1,353	0,7610	0,4383	0,2596	0,1542
8	1,111	1,697	0,9142	0,4952	0,2753	0,1484
9	1,333	2,024	1,077	0,5722	0,3070	0,1680
10	1,556	2,379	1,258	0,6604	0,3465	0,185
11	1,889	2,937	1,561	0.8188	0,4091	9,2191
12	2,0	3,106	1,650	0,8602	0.4455	0,2301
13	2,222	3,209	1,699	0,8842	0,4659	0,2414
14	2,500	3,209	1,609	0.8950	0,4679	0,2456
15	2,667	3,209	1.705	0,9029	0,4753	0,2492
16	2,778	3,222	1,705	0,8950	0,4640	0.2457
17	3,333	3,202	1,699	0.8961	0,4734	0,2499
18	3,889	3,204	1.705	0,8961	0,4736	0,2480
19	4,444	3,217	1.719	0,9069	0,4791	0,2535

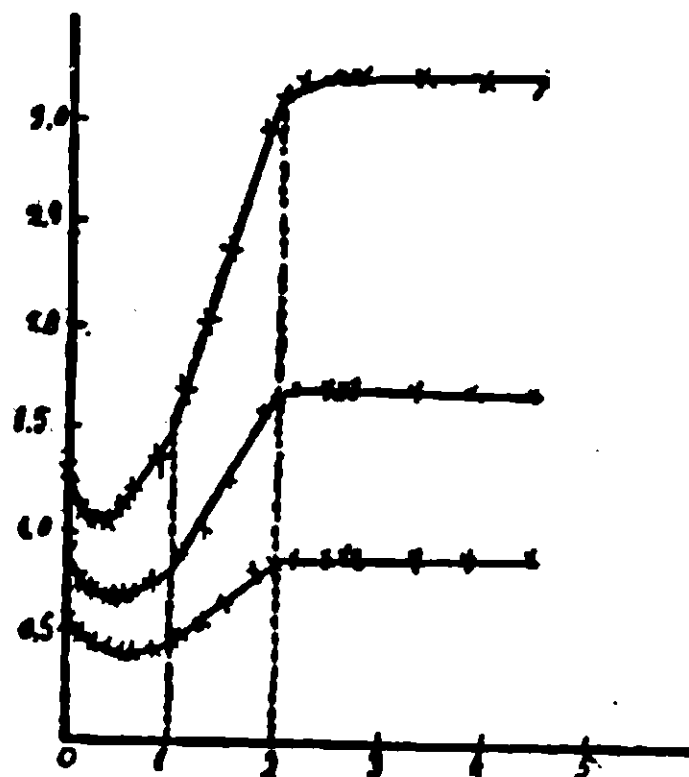



FIG. 6.

Tabella VII.

Conducibilità specifiche. Acido citrico + NH_3.

Numero	Molecole di base per una di acido	$v = 1$	2	4	8	16
1	0	0,8983	0,6031	0,3895	0,2441	0,1462
2	0,2083	0,7538	0,5088	0,3337	0,2119	0,1280
3	0,4167	0,7173	0,4587	0,2951	0,1850	0,1128
4	0,6250	0,7063	0,4562	0,2751	0,1686	0,1013
5	0,8333	0,8694	0,4829	0,2751	0,1600	0,09120
6	1,0	0,9808	0,5323	0,2905	0,1630	0,09288
7	1,25	1,218	0,6173	0,3126	0,1840	0,1013
8	1,667	1,662	0,8799	0,4574	0,2381	0,1259
9	2,0	1,992	1,069	0,5566	0,2920	0,1523
10	2,333	2,372	1,270	0,6680	0,3462	0,1806
11	2,833	2,876	1,552	0,8215	0,1302	0,2240
12	3,0	3,033	1,641	0,8693	0,4555	0,2371
13	3,411	3,116	1,683	0,8996	0,1711	0,2482
14	3,750	3,109	1,691	0,8996	0,4752	0,2482
15	4,0	3,123	1,698	0,9161	0,4865	0,2540
16	4,167	3,122	1,691	0,9089	0,4846	0,2522
17	5,833	3,135	1,705	0,9180	0,4928	0,2589

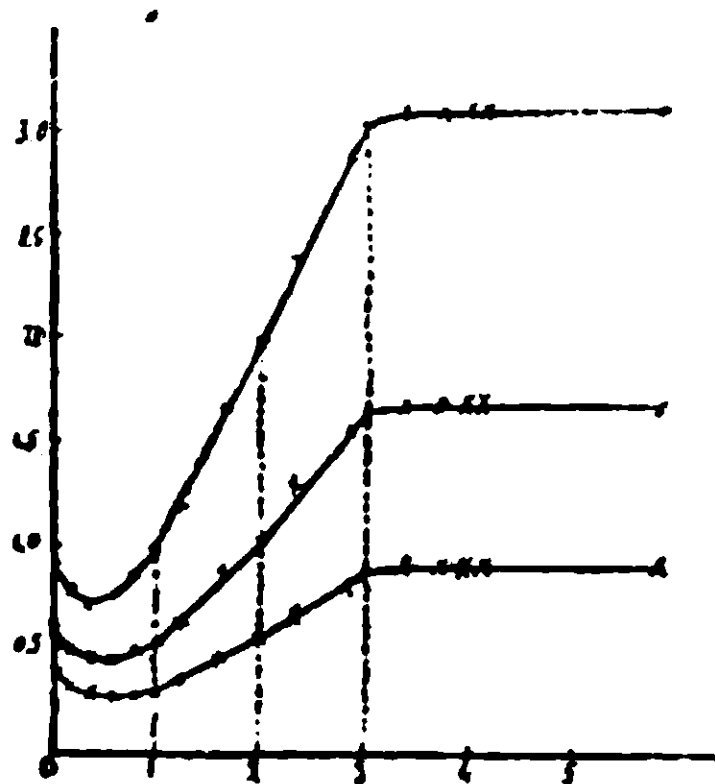



Fig. 7.

Dalle esperienze risulta quanto segue:

Tutti gli acidi adoperati si lasciano titolare molto bene con la fenolftaleina e potassa; il contenuto di ogni cm^3 di soluzione coincideva quasi perfettamente con quello calcolato per pesata diretta.

Le curve di neutralizzazione degli acidi presentano tanti gomiti quanti sono i carbossili contenuti nella molecola. Esse passano prima per un minimo per risalire subito dopo rapidamente fino alla completa neutralizzazione. Oltre questo punto tutte le curve corrono quasi parallelamente all'asse delle ascisse, il che sta a dimostrare la scarsezza dei ioni ossidrili nelle soluzioni.

Negli acidi polibasici si osserva che i gomiti di neutralizzazione non sono molto marcati, tranne l'ultimo; ciò evidentemente è dovuto alla poca diversità di dissociazione dei sali bi- e mono-acidi che successivamente si formano.

Concludendo gli ossidrili non si manifestano punto sulla curva di neutralizzazione. Questo fatto però non deve far escludere che l'H alcoolico possa comportarsi come l'H di un carbossile, se si pensa che le suddette misure si sono effettuate in soluzioni acquose diluite, condizioni favorevolissime ai fenomeni d'idrolisi. Se si idrolizzano sali formati da acido debole a base forte, e quelli formati da acido forte a base debole, a maggior ragione si idrolizzano i sali risultanti da una base e un acido entrambi debolissimi come è l'ammoniaca e potrebbe essere l'aggruppamento alcoolico.

Quindi i risultati finora ottenuti non sono per nulla decisivi sulla funzione degli OH alcoolici negli ossiacidi, poichè nè escludono la formazione di sale, nè dimostrano che sia avvenuta. Spero di arrivare a conclusioni più precise nelle ulteriori ricerche.

Roma - Istituto Chimico della R. Università.

Basicità degli acidi contenenti ossidrili alcoolici

Nota II di G. CALCAGNI.

In un primo lavoro ([1]) io ho già esposto lo scopo a cui tendevo in quest'erdine di esperienze: in esso riportai le curve di conducibilità durante la neutralizzazione di acidi ossidrilati con ammoniaca. Nel presente invece riporto le stesse curve durante la neutralizza zione con idrato di berillio. In un altro lavoro sul lattato di berillio ([2]) dimostrai con determinazioni di conducibilità elettrica e di' punto di congelamento durante la neutralizzazione, che l'acido lattico si comporta come un acido bibasico, poichè il berillio con esso forma dne sali in cui il rapporto fra base e acido è rispettivamente 1 : 2 e 1 : 1. In questa stessa occasione esposi inoltre le diverse opinioni dei diversi sperimentatori sulla costituzione dei sali di berillio, e conclusi per l'acido lattico conformemente all'opinione di Parsons ([3]) che l'ossido di berillio oltre i sali normali su accennati non ne forma altri e si scioglie nella soluzione dei suoi sali modificando probabilmente il solvente. Era evidente quindi che io estendessi le ricerche anche agli altri acidi, anzitutto per determinare la loro basicità rispetto al $Be(OH)_2$ e poi per stabilire anche quale complessità avessero i sali che sono capaci di formare. Gli acidi che ho adoperati sono: l'acido glicolico, ossiisobutirrico, malico, tartarico e citrico; volevo adoperare anche gli acidi α- e β-ossibutirrico, ma non l'ho potuto per la limitata solubilità dei loro sali ; nè potevo farne soluzioni troppo diluite, perchè allora non si sarebbe sciolto $Be(OH)_2$ nella quantità necessaria oltre il punto di neutralizzazione. Con l'acido ossiisobutirrico sono arrivato appena ad oltrepassare di poco la concentrazione corrispondente a 1 : 1, ma il fenomeno è quasi ugualmente evidente come per gli altri acidi.

Intanto credo opportuno ricordare quali fossero i sali di berillio finora noti dei suddetti acidi e quale spiegazione si fosse data della costituzione di alcuni di essi, la quale stesse in una certa relazione con lo scopo del presente lavoro.

([1]) Rend. Acc. Lincei, fis. e matem. vol. XX, serie 5,a. 2° sem. 261.
([2]) » » » « « « XIX « « 229.
([3]) Journ. phys. chem. *11*. 659.

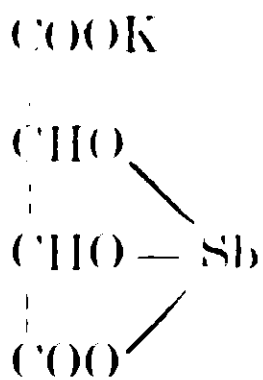
B. Glassmann ([1]), come abbiamo accennato in altro luogo, oltre alcuni sali del tipo Be_4Ac_6O, ha ottenuti anche con ossiacidi sali del tipo Be_2Ac_2O, a cui attribuisce la stessa costituzione, che per es. per l'acido glicolico è la seguente :

$$\begin{matrix} CH_2OH-C{<}^{O}_{O}{>}Be \\ C{<} \quad\quad\quad . H_2O \\ CH_2OH-C{<}^{O}_{O}{>}Be \end{matrix}$$

Così per il lattato, etilglicolato, fenilglicolato ecc., i quali sono interpretati dall'autore come sali di due molecole di ortoacido condensate. Per le ragioni esposte a sostegno di questa opinione si confronti la sua Nota. Per l'acido glicolico quindi non si conoscerebbe altro sale, neanche normale; nessun sale invece, per quanto io sappia, si è preparato dell'acido ossisobutirrico.

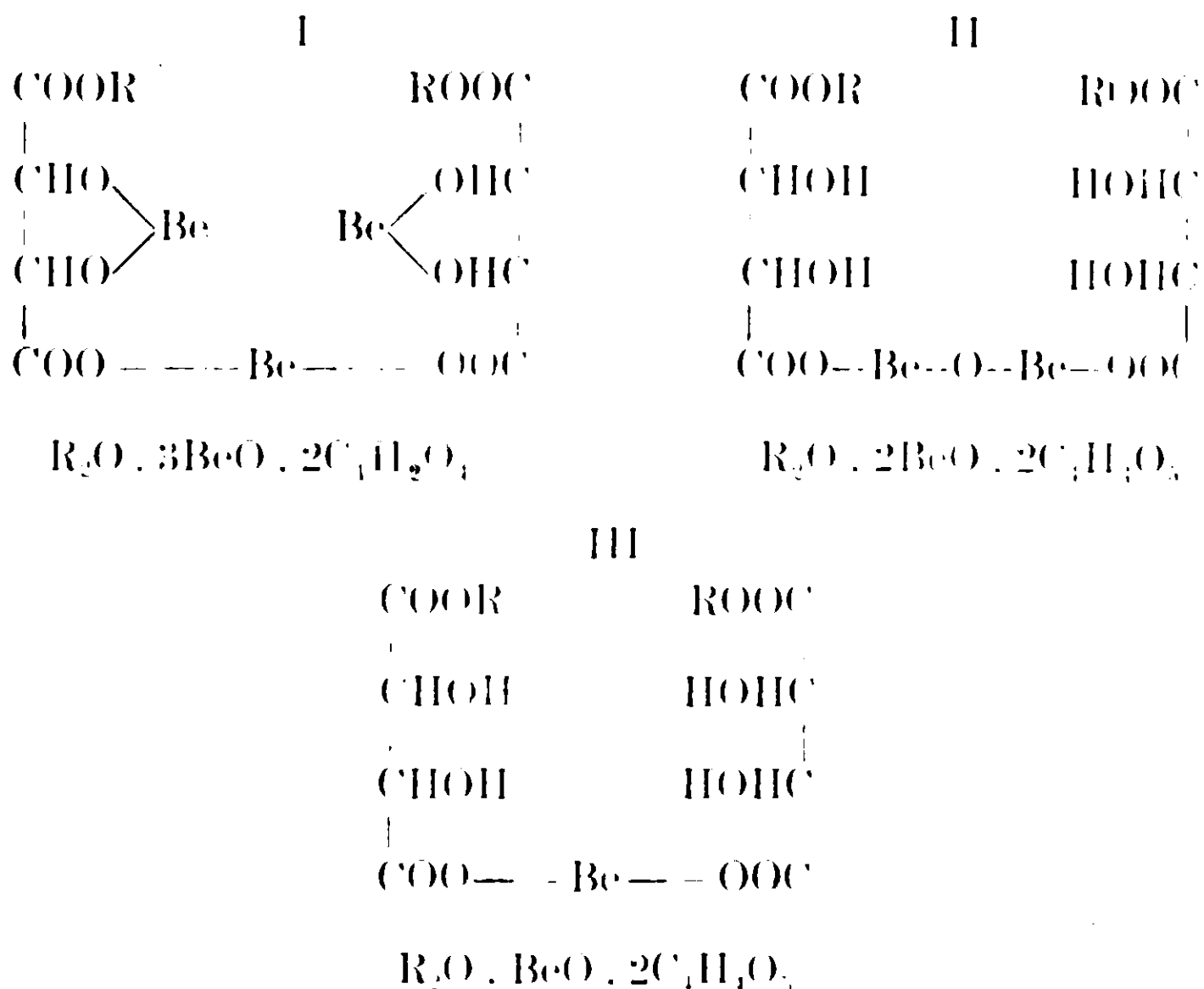
A. Rosenheim e Paul Woge ([2]) in uno studio sulla valenza del berillio prepararono molti sali di questo metallo e tra essi anche i tartrati misti facendo agire l'idrato di berillio sopra i tartrati acidi all'ebollizione. Però già erano noti un tartrato neutro di berillio $Be\,C_4\,H_4\,O_6 + 3H_2O$, preparato da Atterberg ([3]), e un tartrato di berillio e potassio di Toczinski ([4]), I sali ottenuti da Rosenheim dimostrano alcune reazioni anormali : con KCl non precipita il cremore di tartaro: con $Ca\,Cl_2$ non precipita il tartrato di calcio ; con $AgNO_3$ si ha subito un precipitato fioccoso e voluminoso; ecc. Questo anormale comportamento condusse gli autori a ritenere che, oltre all'idrogeno carbossilico, venivano sostituiti dai metalli anche gli idrogeni ossidrilici. Questa stessa ipotesi invero era già stata fatta per sali complessi di altri metalli dell'acido tartarico; per esempio, secondo Schiff ([5]), dal tartaro emetico, per riscaldamento a 190°, si origina il seguente sale:

([1]) Ber. d. d. ch. Gesel., *41*, 33.
([2]) Z. f. anorg. Ch. *15*, 283 (1897).
([3]) Bull. Soc. chim. *21*, 162 (1874)
([4]) Breve estratto su Z. Ch. 1871. 277.
([5]) Lieb. Ann. *113*, 189.

```
COOK
|
CHO\
|    \
CHO — Sb
|    /
COO/
```

Quindi i suddetti autori dettero ai loro sali la formola:

```
COOR                                        COOR           ROOC
|                                           |                 |
CHO\                                        CHO\             /OHC
|    >Be   oppure secondo Kaldenberg        |    >Be     Be<     |
CHO/                                        CHO/             \OHC
|                                           |                   |
COOBeOH                                     COOBe — O     BeOOC
```

Essi in considerazione della costituzione di questi sali, cercarono di preparare altri composti del berillio con i tartrati alcalini, per ottenere anzitutto corpi analoghi ai complessi di rame e piombo. I tipi possibili, data la costituzione, potevano essere:

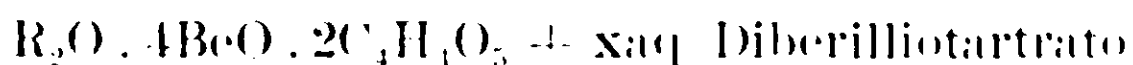
```
                I                                     II
COOR                    ROOC           COOR                  ROOC
|                          |           |                        |
CHO\                    /OHC           CHOH                  HOHC
|    >Be          Be<      |           |                        |
CHO/                    \OHC           CHOH                  HOHC
|                          |           |                        |
COO — — — Be — — — OOC                 COO—Be—O—Be—OOC

R2O . 3BeO . 2C4H2O4                   R2O . 2BeO . 2C4H3O5

                          III
              COOR                  ROOC
              |                        |
              CHOH                  HOHC
              |                        |
              CHOH                  HOHC
              |                        |
              COO— — Be — — OOC

              R2O . BeO . 2C4H4O5
```

a ottennero solamente il sale di potassio $K_2O.2BeO.2C_4H_3O_5 + 2H_2O$, completamente corrispondente al sale di rame che si suppone nella soluzione di Fehling e al sale di piombo dell'acido tartarico [1].

In seguito A. Rosenheim ed Herrmann Itzig [2] prepararono altri

(1) Z. f. phys. Ch. 17, 577.
(2) B. d. d. ch. Gesel., 32, 3434, 1899.

sali complessi degli acidi tartarico e malico per studiare il loro potere di deviazione specifico; e ne determinarono anche la costituzione. I sali dell'acido tartarico si riferiscono ai due suddetti tipi, cioè:

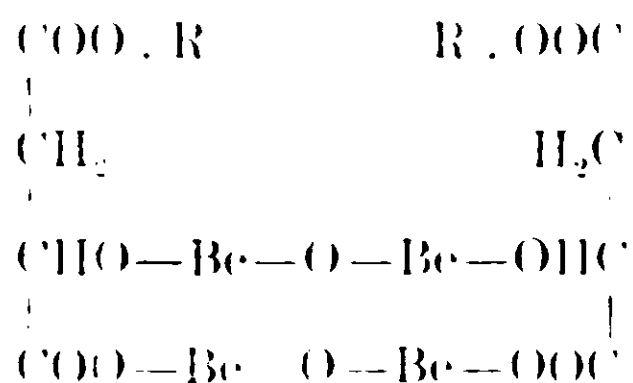
$R_2O . 4BeO . 2C_4H_4O_5 + xaq$ Diberilliotartrato

$R_2O . 2BeO . 2C_4H_4O_5 + xaq$ Monoberilliotartrato.

Del primo tipo ottennero i sali di potassio, sodio e ammonio, i quali, dalle misure di deviazione ottica molecolare e da quelle di conducibilità molecolare, risultarono sali neutri dell'anione complesso $Be_4C_8H_4O_{13}$ (secondo la formola doppia di Kahlenberg), il quale è straordinariamente stabile e non subisce alcuna idrolitica separazione.

Identici sali ottennero del secondo tipo, che anche dalle misure di conducibilità e deviazione ottica molecolari risultarono sali neutri dell'anione complesso stabile $Be_2C_8H_8O_{13}$.

Inoltre essi prepararono anche, saturando all'ebollizione con $Be(OH)_2$ una soluzione di acido tartarico e raccogliendo la massa vetrosa ottenuta, il sale della composizione $Be_3C_4H_2O_7 + 7H_2O$, che secondo essi è probabilmente da ritenersi come sale di berillio del diberilliotartrato.

I sali ottenuti con l'acido malico sono perfettamente corrispondenti ai tipi dei tartrati: prepararono sali neutri dell'anione complesso stabile $Be_4C_8H_6O_{12}$ della costituzione

```
COO . R                R . OOC
|                            |
CH2                        H2C
|                            |
CHO—Be—O—Be—OHC
|                            |
COO—Be  O—Be—OOC
```

con i metalli alcalini e anche con i metalli bivalenti; e i sali di K, Na e NH_4 del monoberilliomalato.

Infine dell'acido citrico finora pare sia noto solo un sale preparato da S. Tanatar ed E. Kurowski ([1]), della formola $R_2Be_3O_2$, in cui R = radicale acido.

I risultati sperimentali da me ottenuti sono raccolti nelle seguenti tabelle e rispettivi diagrammi.

([1]) Journ. Russ. Phys.-Ch. Gesel. *40*, 787.

Le soluzioni furono preparate secondo le norme tenute nel precedente lavoro. Di ciascuna veniva misurata la conducibilità per cinque diluizioni successive alla temperatura di 25°. La concentrazione degli acidi non era sempre la stessa: quella degli acidi con più carbossili era un po' più forte; in ogni modo nelle tabelle $v = 1$ si riferisce alla soluzione di partenza.

Nelle rappresentazioni grafiche si sono scelte come ascisse le concentrazioni in molecole di BeO per una molecola di acido e come ordinate, le conducibilità specifiche moltiplicate per 1000.

Una questione noiosa ed importante, che in simili esperienze si presenza, è quella dell'acqua pura. L'ottenere l'acqua del grado di purezza opportuna è molto difficile e spesso è necessario ridistillarla parecchie volte con notevole perdita di tempo dell'operatore. Io sono riuscito allo scopo semplificando molto la questione e riducendo al minimo la perdita di tempo. L'apparecchio da me adoperato era costituito di una pila di rame della capacità di circa 6 litri; nella sua parte superiore si innestava un tubo di vetro di Jena poco solubile recante due bolle grosse nella parte verticale; detto tubo all'altezza di 30 cm. circa, si ripiegava ad angolo ottuso e si collegava direttamente con un serpentino di stagno puro immerso in un refrigerante. Il diametro del tubo di vetro era tale che vi potesse entrare giusto il tubo di stagno. Questo apparecchio di dimensioni così limitate io tenevo sul mio banco da lavoro e quindi potevo sorvegliare il suo funzionamento mentre mi occupavo d'altro.

Distillavo anzitutto su $KMnO_4$ la comune acqua distillata di laboratorio e raccoglievo la parte media in recipiente di vetro di Jena pel quale era passata una corrente d'aria priva di CO_2. L'acqua raccolta da due distillazioni successive, la ridistillavo nello stesso apparecchio ben lavato su barite; così raccoglievo da due a tre litri di acqua la cui conducibilità oscillava intorno al valore $1.7 \cdot 10^{-6}$.

Il riscaldamento della pila si faceva con un comune fornello a gas con fiamme piccolissime sì che l'ebollizione era molto lenta e regolare e prima che incominciasse la distillazione l'acqua doveva lungamente bollire. Questo modo io ho trovato il più conveniente, poichè avevo a mia disposizione sempre una discreta quantità di acqua ottima per le ordinarie misure, la quale potevo ottenere con piccolissimo fastidio.

L'idrato di berilio adoperato era stato precipitato e lavato a

freddo partendo dal carbonato; quest'operazione richiese lungo tempo; l'idrato precipitato e lavato a caldo non si scioglieva nella concentrazione voluta specialmente negli acidi monocarbossilici.

TABELLA I.

Conducibilità specifiche - Acido glicolico + $Be(OH)_2$

Numero d'ordine	Mol. di BeO per 1 mol. di acido	$v = 1$	$v = 2$	$v = 4$	$v = 8$	$v = 16$
1	0	1,532	1,063	0,7368	0,5112	0,3462
2	0,04993	1,214	0,8578	0,5930	0,4163	0,2930
3	0,1234	1,700	1,065	0,6461	0,4084	0,2669
4	0,2303	2,364	1,444	0,8529	0,5000	0,2923
5	0,2855	2,605	1,614	0,9594	0,5605	0,3181
6	0,3752	2,815	1,772	1,063	0,6181	0,3502
7	0,5616	3,072	1,932	1,167	?	?
8	0,6291	3,103	1,938	1,184	0,7089	0,3982
9	0,7339	3,060	1,948	1,188	0,6984	0,4003
10	9,9290	2,966	1,853	1,150	0,6911	0,3953
11	1,177	2,353	1,546	0,9663	0,5849	0,3452
12	1,284	2,116	1,394	0,8810	0,5412	0,3216

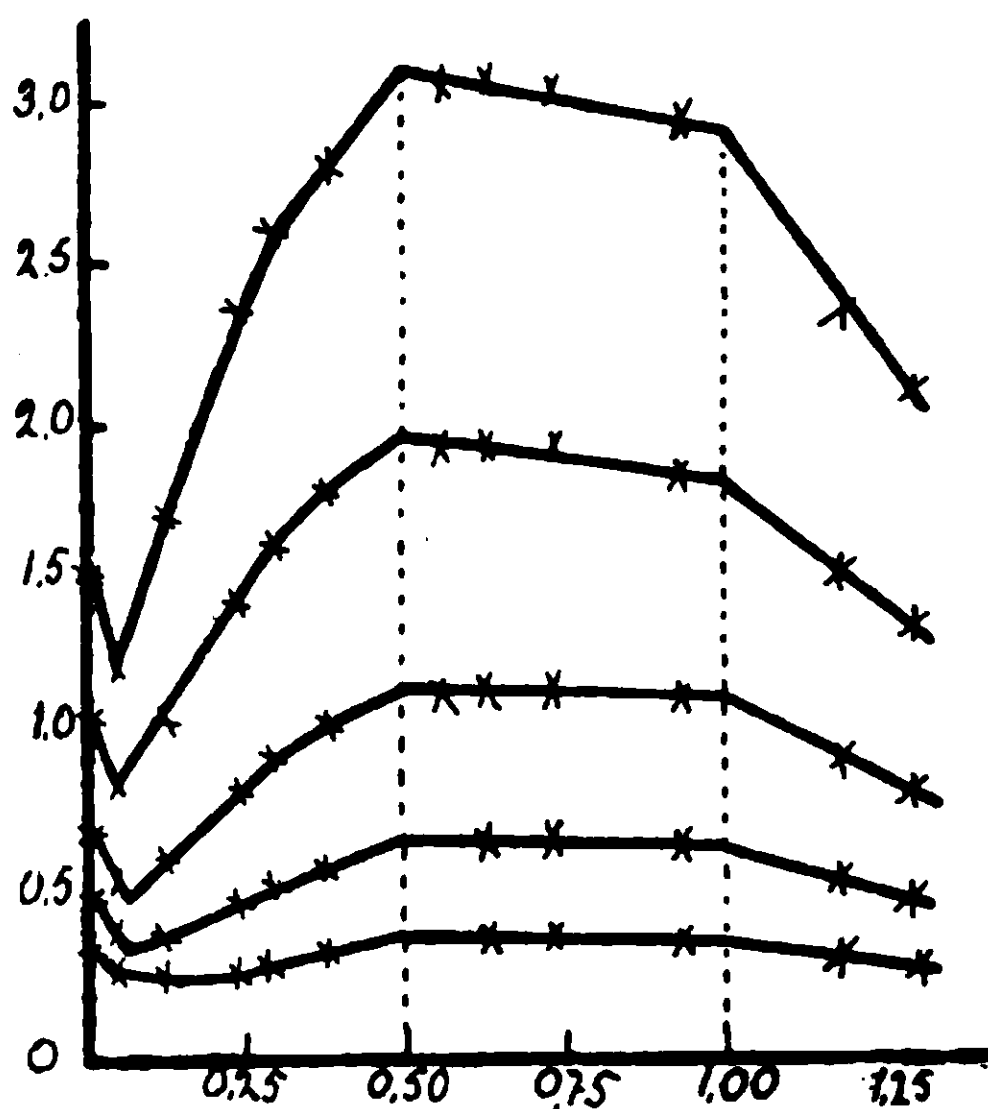



FIG. 1.

TABELLA II.

Conducibilità specifiche — Acido ossiisobutirrico + $Be(OH)_2$.

Numero d'ordine	Mol. di BeO per 1 mol. di acido	$v = 1$	$v = 2$	$v = 4$	$v = 8$	$v = 16$
1	0	1,222	0,8529	0,5932	0,4101	0,2836
2	0,08301	1,112	0,7193	0,4692	0,3127	0,2149
3	0,1556	1,450	0,9237	0,5615	0,3156	0,2150
4	0,2393	1,772	1,148	0,6891	0,4123	0,2423
5	0,3022	2,000	1,264	0,7601	0,4536	0,2650
6	0,3450	2,019	1,292	0,7684	0,4528	0,2608
7	0,4332	2,171	1,401	0,8529	0,5092	0,2954
8	0,6537	2,338	1,520	0,9351	0,5536	0,3221
9	0,8865	2,330	1,506	0,9376	0,5682	0,3339
10	1,015	2,250	1,473	0,9264	0,5622	0,3306

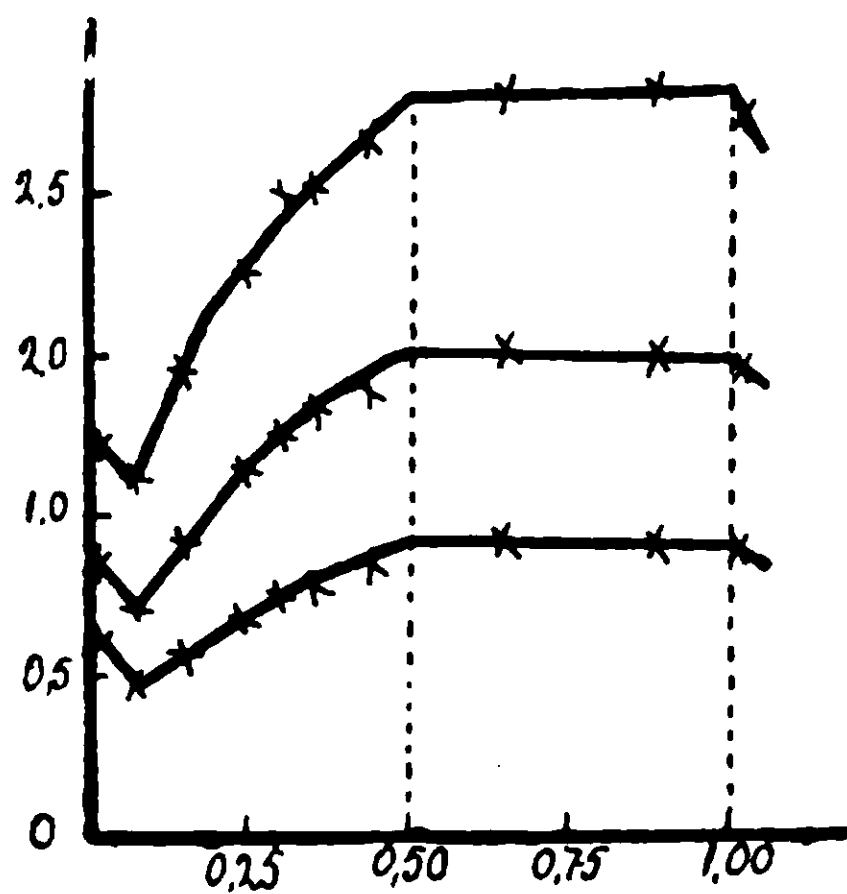



FIG. 2.

TABELLA III.

Conducibilità specifiche - Acido malico + Be(OH)$_2$

Numero d'ordine	Mol. di BeO per 1 mol. di acido	$v = 1$	$v = 2$	$v = 4$	$v = 8$	$v = 16$
1	0	2,276	1,602	1,103	0,7595	0,5060
2	0,06777	1,729	1,209	0,8539	0,6026	0,4185
3	0,1754	1,838	1,200	0,7909	0,5106	0,3528
4	0,2305	1,859	1,213	0,7929	0,5181	0,3371
5	0,2993	1,907	1,243	0,8025	0,5168	0,3331
6	0,5175	1,993	1,276	0,8025	0,5038	0,3149
7	0,6887	2,118	1,325	0,8205	0,5044	0,3076
8	0,8052	2,156	1,315	0,8090	0,4897	0,2965
9	0,9634	2,196	1,345	0,8057	0,4777	0,2871
10	1,184	2,324	1,396	0,8187	0,4747	0,2751
11	1,273	2,347	1,379	0,8089	0,4668	0,2715
12	1,567	2,252	1,299	0,7275	0,4069	0,2285
13	1,631	2,178	1,248	0,6969	0,3920	0,2196
14	1,845	1,839	1,021	0,5596	0,3062	0,1651

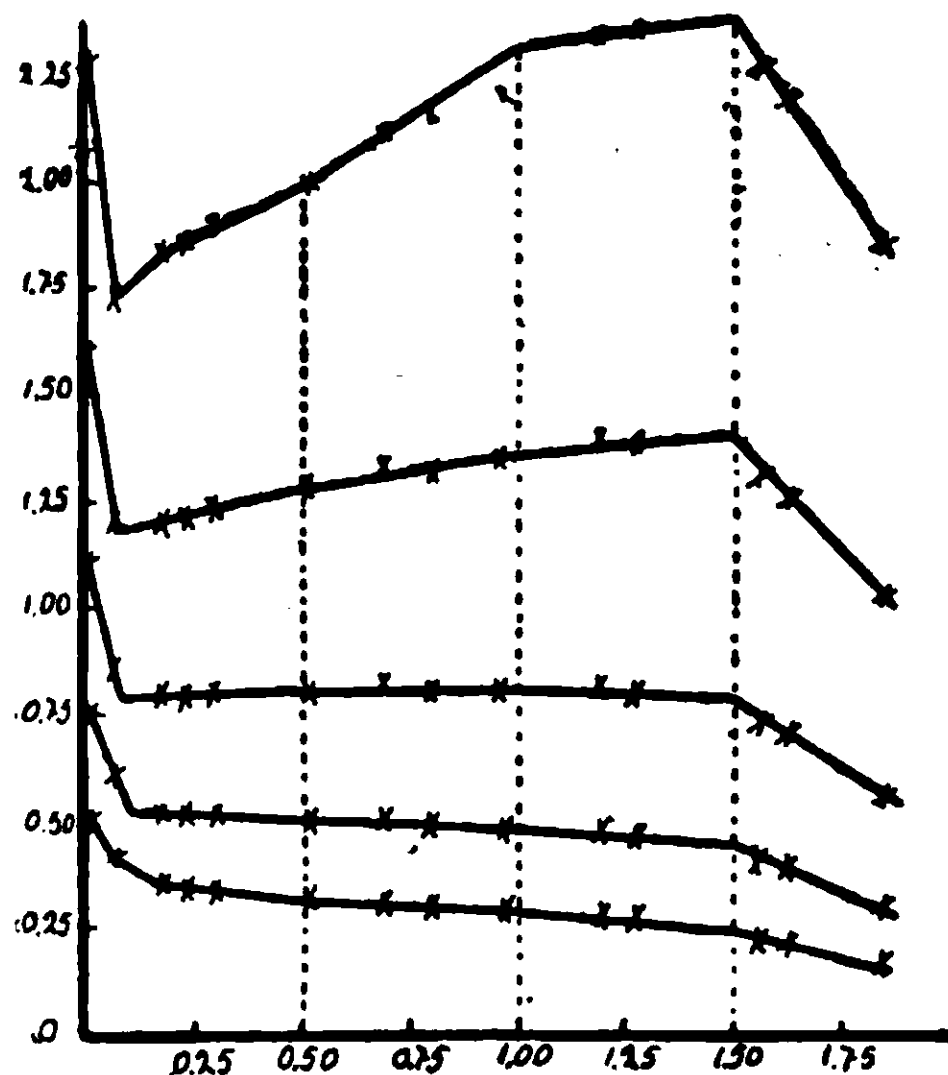



FIG. 3.

TABELLA IV.

Conducibilità specifiche - Acido tartarico + $Be(OH)_2$.

Numero d'ordine	Mol. di BeO per 1 mol. di acido	$v = 1$	$v = 2$	$v = 4$	$v = 8$	$v = 16$
1	0	5,329	3,686	2,539	1,717	1,154
2	0,09254	3,860	2,706	1,907	1,346	0,9378
3	0,1570	3,809	2,594	1,773	1,229	0,8419
4	0,2684	4,102	2,706	1,767	1,162	0,7452
5	0,3392	4,254	2,800	1,817	1,175	0,7511
6	0,4192	4,389	2,878	1,854	1,182	0,7442
7	0,5318	4,463	2,942	1,884	1,194	0,7497
8	0,5856	4,389	2,936	1,877	1,194	0,7456
9	0,6663	4,288	2,860	1,839	1,182	0,7407
10	0,8240	4,052	2,691	1,737	1,116	0,7002
11	1,068	3,681	2,436	1,569	1,009	0,6273
12	1,179	3,485	2,304	1,483	0,9493	0,5913
13	1,493	2,929	1,922	1,223	0,7877	0,4963
14	1,624	2,747	1,760	1,130	0,7188	0,4538
15	1,748	2,529	1,597	1,010	0,6380	0,4059
16	1,978	2,204	1,384	0,8534	0,5337	0,3371
17	2,098	2,055	1,281	0,7856	0,4836	0,3050
18	2,164	2,014	1,235	0,7527	0,4668	0,2935
19	2,329	1,884	1,152	0,6878	0,4111	0,2597

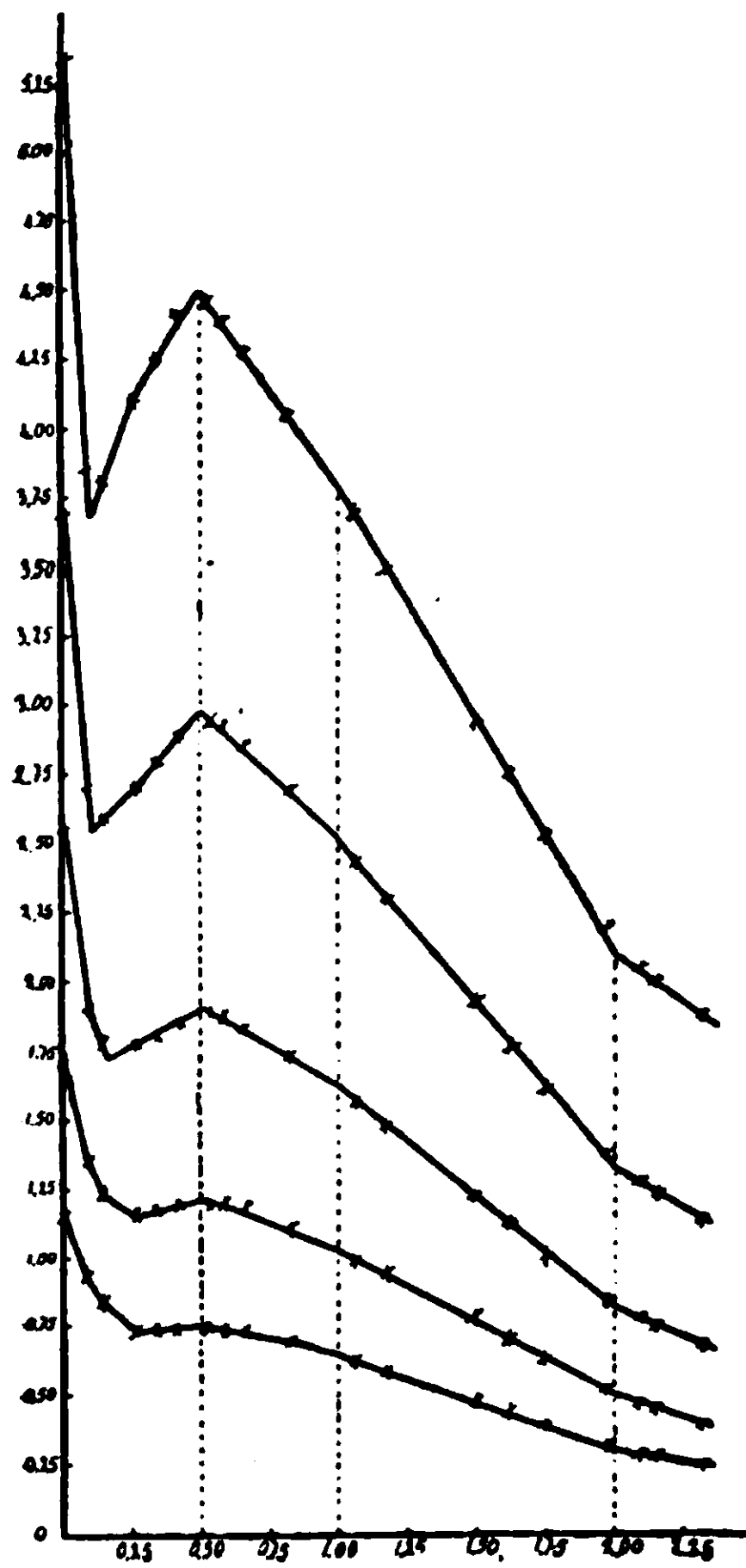



Fig. 4.

TABELLA V.

Conducibilità specifiche - Acido citrico + $Be(HO)_2$.

Numero d'ordine	Mol. di BeO per 1 mol. di acido	$v = 1$	$v = 2$	$v = 4$	$v = 8$	$v = 16$
1	0	3,711	2,618	1,802	1,218	0,8197
2	0,05254	2,918	2,122	1,512	1,056	0,7206
3	0,1248	2,647	1,857	1,304	0,9085	0,6229
4	0,1919	2,650	1,853	1,258	0,8658	0,5806
5	0,2590	2,658	1,830	1,228	0,8235	0,5447
6	0,3198	2,680	1,815	1,214	0,7985	0,5267
7	0,4833	2,727	1,788	1,176	0,7564	0,4864
8	0,5820	2,713	1,802	1,177	0,7533	0,4801
9	0,7974	2,824	1,830	1,166	0,7368	0,4620
10	0,9223	2,871	1,838	1,162	0,7173	0,4394
11	1,040	2,884	1,820	1,116	0,6881	0,4214
12	1,250	2,929	1,793	1,090	0,6577	0,3904
13	1,498	2,883	1,757	1,056	0,6176	0,3591
14	1,678	2,811	1,679	0,9649	0,5504	0.3192
15	1,837	2,622	1,536	0,8712	0,4958	0,2768
16	1,929	2,345	1,382	0,7952	0,4381	0,2530
17	2,068	2,139	1,263	0,7337	0,4180	0,2378
18	2,176	2,067	1,250	0,7116	0,4093	0,2291
19	2,277	2,006	1,201	0,6974	0,3944	0,2206

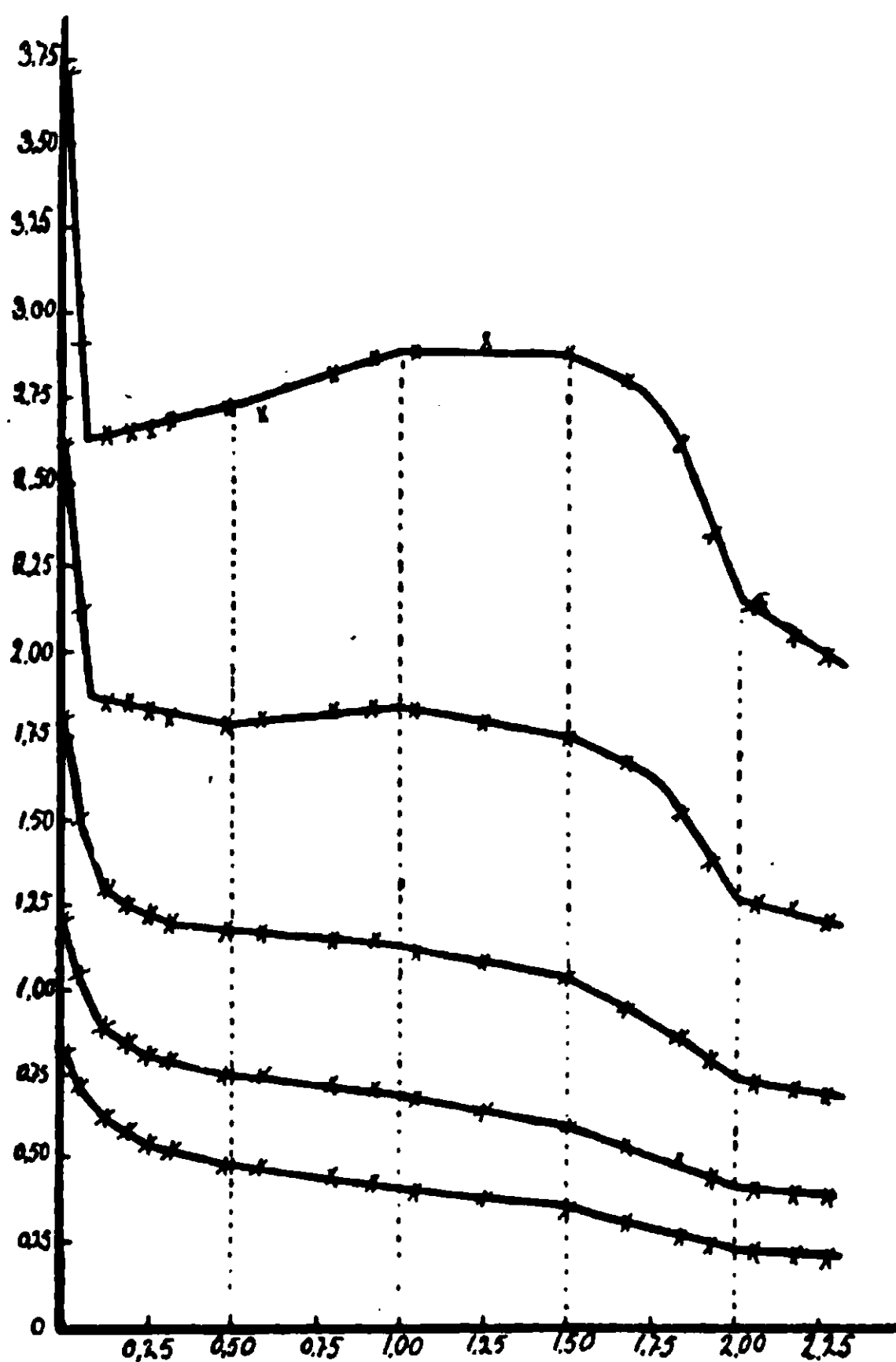



Fig. 5.

Dalle tabelle e dai diagrammi risulta quanto segue:

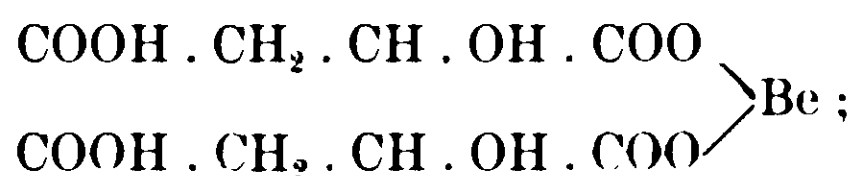
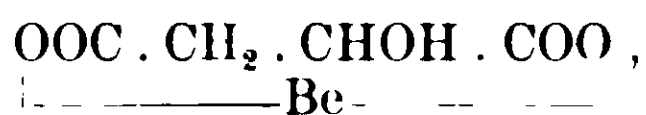
Per gli acidi monocarbossilici la curva di conducibilità passa prima per un minimo, poi cresce piuttosto rapidamente col contenuto in BeO; ma alle concentrazioni di una molecola di acido e mezza di base, la curva fa un gomito, dopo il quale la conducibilità si mantiene quasi costante fino alla concentrazione di una molecola di BeO per una di acido. Da questo punto in modo evidentissimo su tutte le curve la conducibilità si abbassa rapidamente col crescere del contenuto in BeO; quindi sulla curva a quella concentrazione comparisce un altro gomito molto netto. Questo fenomeno è perfettamente identico a quello già osservato per l'acido lattico, nel quale noi escludemmo che l'abbassamento della conducibilità si dovesse ad un aumento di attrito o alla diminuita mobilità degli ioni dovuta alla loro

natura complessa, poichè il punto di gomito dovrebbe spostarsi con la diluizione. Perciò si deve concludere che il BeO che passa in soluzione dopo la concentrazione corrispondente alla formazione di un sale $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!Be$, si combini con questo per dare luogo ad un altro sale il quale è meno dissociato e il cui rapporto tra acido e base è 1 : 1.

La curva di conducibilità dell'acido malico è quasi identica a quella degli acidi monocarbossilici. In essa notiamo anzitutto un primo gomito appena sensibile alle concentrazioni di una molecola di acido e mezza di base, un secondo molto netto alle concentrazioni di una molecola di acido e una di base, ed infine un terzo anche nettissimo alle concentrazioni di una molecola di acido e una e mezza di base. Dopo questo punto la conducibilità cade rapidamente aumentando il contenuto in BeO. Quindi abbiamo la formazione di un sale primario

$$\begin{matrix} COOH\,.\,CH_2\,.\,CH\,.\,OH\,.\,COO \\ COOH\,.\,CH_2\,.\,CH\,.\,OH\,.\,COO \end{matrix}\!\!>\!Be\,;$$

di uno secondario

$$\underbrace{OOC\,.\,CH_2\,.\,CHOH\,.\,COO}_{Be},$$

e di uno terziario il cui rapporto tra acido e base abbiamo detto essere 1 : 1,5.

L'unità delle ordinate di questo diagramma e degli altri due successivi è diversa da quella dei precedenti, poichè la dissociazione di questi sali è più imitata.

La curva dell'acido tartarico è un po' diversa dalle altre; abbiamo dopo il solito minimo un aumento di conducibilità alquanto notevole, fino alla concentrazione di mezza molecola di base. Da questo punto, a mano a mano che si forma il sale secondario, la conducibilità si abbassa poichè la dissociazione di esso è evidentemente più piccola del precedente; e ciò fino alla concentrazione di una molecola di acido per una molecola di base. Qui si nota un secondo gomito meno marcato ma evidente, oltre il quale per aggiunta di BeO la conducibilità si abbassa ancora di più in modo continuo fino al punto in cui il rapporto è $\frac{1 \text{ mol. di acido}}{2 \text{ mol. di base}}$. Da questo punto l'aumento di BeO fa diminuire la conducibilità in modo molto meno notevole, sì che in

esso si ottiene un ultimo gomito che dimostra la formazione di un sale.

Lo stesso fenomeno si osserva sulla curva dell'acido citrico, in cui i rami successivi discendenti sono più inclinati verso l'asse delle ascisse; ogni gomito corrisponde ad un sale e se ne ha uno dopo la saturazione del primo carbossile, un secondo dopo la saturazione del secondo, un terzo dopo la saturazione del terzo, ed infine un quarto nel punto in cui il rapporto è $\frac{1 \text{ mol. di acido}}{2 \text{ mol. di base}}$.

Anche in questo caso il successivo aumento di BeO cagiona diminuzioni della conducibilità minori che nel penultimo ramo.

Dunque gli acidi glicolico, lattico, ed ossisobutirrico formano due specie di sali i cui rapporti tra acido a base sono rispettivamente $1:{}^1/_2$ e $1:1$; perciò si comportano come acidi bibasici; l'acido malico forma tre sali nei rapporti $1:{}^1/_2$, $1:1$ e $1:1\,{}^1/_2$; quindi è un acido tribasico. L'acido tartarico forma tre sali i cui rapporti sono $1:{}^1/_2$, $1:1$ e $1:2$; quindi è un acido tetrabasico, l'acido citrico ne forma quattro nei rapporli $1:{}^1/_2$, $1:1$, $1:1\,{}^1/_2$ e $1:2$; perciò anch'esso è un acido tetrabasico. Allora si può generalizzare senza timore di errare: *Gli oss idrili alcoolici contenuti negli acidi organici della serie grassa si comportano come gli ossidrili carbossilici. cioè sono capaci di salificarsi conferendo agli acidi un grado di basicità che è uguale alla somma dei gruppi carbossilici e alcoolici.*

A sostegno di questa conclusione posso ricordare che F. Bullnheimer [1] riuscì ad isolare composti di metalli alcalini e rame della glicerina in forma ben cristallizzata; e in seguito F. Bullnheimer e C. Seitz [2] riferirono su tartrati di rame e metalli alcalini in cui il metallo sostituisce l'idrogeno degli ossidrili alcoolici. Simile ipotesi fece anche L. Kahlenberg sui tartrati di rame e di piombo con i metalli alcalini [3].

Dalle su esposte esperienze risulta inoltre che i suddetti acidi formano con la base $Be(OH)_2$ solamente sali normali, e che i pretesi complessi già accennati non si formano affatto: quindi l'ossido di berillio passa in soluzione, come è stato dimostrato in altri casi, mo-

(1) B. d. d. Ch. Ges. *31*, 1453.
(2) B. d. d. Ch. Ges. *32*, 2347.
(3) Z. f. phys. Ch. *17*, 577.

dificando solo la natura del solvente, il che produce l'abbassamento di conducibilità verificatosi.

Stabilito ciò, non sarebbe privo di interesse poter vedere se in generale gli alcooli siano capaci di dissociarsi in soluzione acquosa e in qual modo; questo infatti è ciò che tenterò in seguito.

Roma, Laboratorio chimico della Sanità.

Formazione spontanea di basi iodoniche contenenti iodio in un nucleo eterociclico pentaatomico.

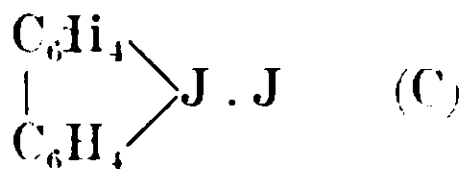
Nota di L. MASCARELLI.

(Giunta il 29 novembre 1912).

Proseguendo le ricerche già intraprese da qualche anno sul comportamento di sostanze organiche contenenti gli aggruppamenti $-JCl_2$, $-JO$, $-JO_2$, ebbi occasione di lasciare a sè per lungo tempo e sotto acqua il tetracloruro dell'o-o'-diiodosodifenile (A) e l'o-o'-diiodosodifenile (B):

$$\begin{array}{l} C_6H_4-JCl_2 \quad (1 \\ | \\ C_6H_4-JCl_2 \quad (2 \\ \quad (A) \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_4-JO \quad (1 \\ | \\ C_6H_4-JO \quad (2 \\ \quad (B) \end{array}$$

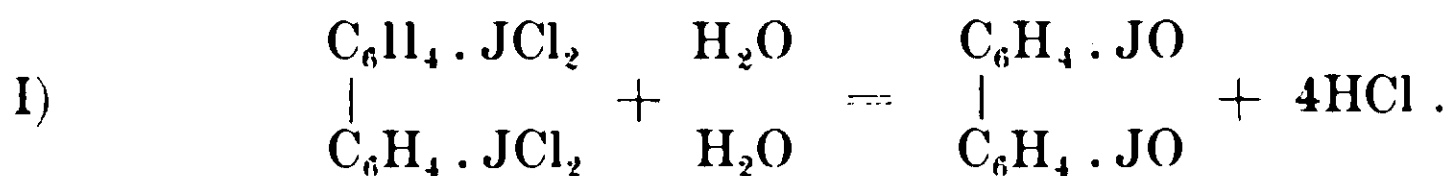
Col soggiorno di parecchi mesi, questi corpi cambiano alquanto d'aspetto, mentre nell'acqua soprastante passa in soluzione (particolarmente nel caso del iodosoderivato) una sostanza capace di precipitare sotto forma di polvere lievemente gialla, quando la soluzione acquosa sia trattata con anidride solforosa. L'esame di questa polvere dimostrò trattarsi di ioduro di difenileniodonio (C):

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \diagdown \\ | \qquad \quad > J\,.\,J \qquad (C) \\ C_6H_4 \diagup \end{array}$$

Spontaneamente quindi è avvenuta qui una trasposizione degli atomi di iodio, per cui si è formata una sostanza eterociclica contenente lo iodio in catena chiusa; trasposizione, questa, già notata più

volte in composti simili, ma avverantesi finora in condizioni di esperienza assai diverse da questa ([1]).

Con tutta verosimiglianza le reazioni che si compiono sono le seguenti.

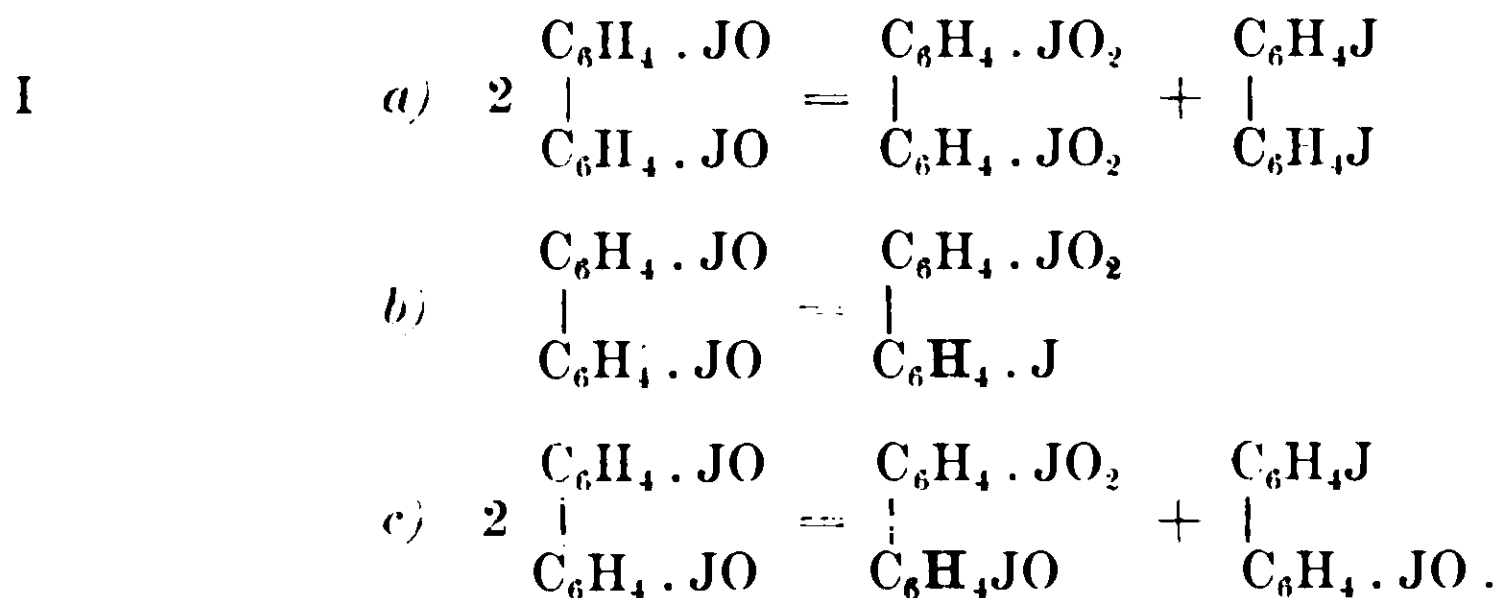
In un primo tempo il tetracloruro reagisce coll'acqua per formare iodosoderivato e liberare acido cloridrico:

$$\text{I)}\qquad \begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, JCl_2 \\ \vert \\ C_6H_4 \,.\, JCl_2 \end{array} + \begin{array}{l} H_2O \\ \\ H_2O \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, JO \\ \vert \\ C_6H_4 \,.\, JO \end{array} + 4HCl \,.$$

Questo passaggio non è sostanzialmente diverso da quello che si effettua nella preparazione dei derivati iodosi per azIone di una soluzione acquosa e diluita di idrato potassico sui bicloruri corrispondenti ([2]): l'alcali lega l'acido cloridrico il quale, come è noto, reagendo sul iodosoderivato avrebbe tendenza a produrre la reazione inversa.

In un secondo tempo il derivato iodoso subisce un processo di contemporanea ossidazione e riduzione:

$$\text{I}\qquad a)\quad 2\begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, JO \\ \vert \\ C_6H_4 \,.\, JO \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, JO_2 \\ \vert \\ C_6H_4 \,.\, JO_2 \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_4J \\ \vert \\ C_6H_4J \end{array}$$

$$b)\quad \begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, JO \\ \vert \\ C_6H_4 \,.\, JO \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, JO_2 \\ \vert \\ C_6H_4 \,.\, J \end{array}$$

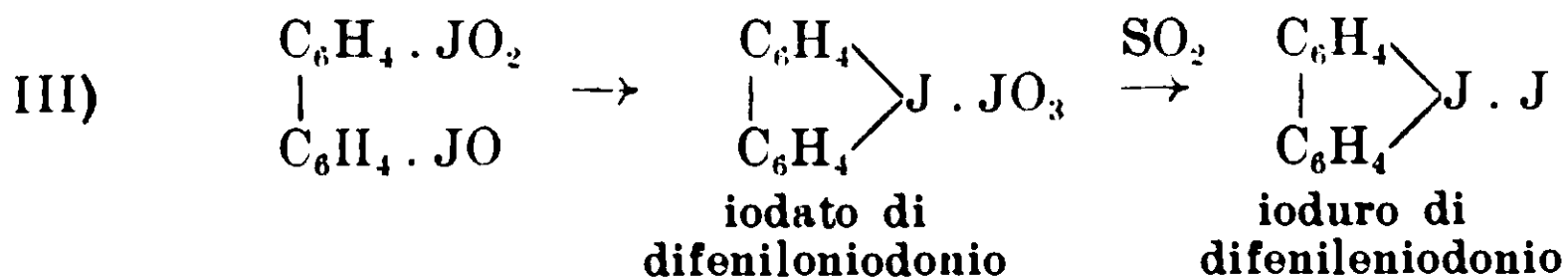
$$c)\quad 2\begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, JO \\ \vert \\ C_6H_4 \,.\, JO \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4 \,.\, JO_2 \\ \vert \\ C_6H_4JO \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_4J \\ \vert \\ C_6H_4 \,.\, JO \,. \end{array}$$

Queste reciproche ossidazioni e riduzioni sono in accordo col contegno dei derivati iodosi, i quali, come venne illustrato dallo stesso Willgerodt ([3]), spontaneamente si trasformano in derivati iodilici. Nel caso nostro particolare, la presenza contemporanea di due gruppi — JO nella stessa molecola rende possibile la formazione di tutti i prodotti accennati in II. La ossidazione che più ci interessa è quella indicata sotto *c)*, poichè sarà verosimilmente il derivato iodoso-iodilico quello che potrà dar luogo alla trasposizione seguente:

([1]) Mascarelli, Rend. R. Accad. Lincei, 1907, II, 562; 1908, II, 580; 1909, II, 190; 1910, II, 308; Chemiker Zeitung, 1910, I, n. 2.

([2]) Willgerodt, Ber. d. d. Chem. Ges., *25*, 3494 (1892).

([3]) Berichte d. deut. chem, Ges., 1894, pag. 1826.

$$\text{III)} \quad \begin{array}{l} C_6H_4 . JO_2 \\ | \\ C_6H_4 . JO \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \!\!> J . JO_3 \xrightarrow{SO_2} \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \!\!> J . J$$

iodato di difeniloniodonio — ioduro di difeniloniodonio

La trasposizione degli atomi di iodio necessaria per dare origine al iodato è accompagnata da un cambiamento completo della funzione chimica del corpo che si origina rispetto a quella del corpo da cui direttamente proviene.

Trasposizioni analoghe fra due molecole contenenti rispettivamente il gruppo iodoso ed il gruppo iodilico sono già note nella letteratura ed anche ultimamente Forster e Schaeppi (1) ammettono che l'alterazione, che subisce col tempo l'o-iodoso-triazobenzolo

$$N_3 . C_6H_4 . JO$$

sia della stessa natura: prima si passa al iodilderivato $N_3 . C_6H_4.JO_2$ per ossidazione parziale della sostanza, e poi questo reagisce coll'eccesso di iodosoderivato inalterato per dare il iodato della base iodonica relativa $(N_3 . C_6H_4)_2J . JO_3$ da cui poi l'anidride solforosa precipita il ioduro insolubile.

Nel caso nostro poi tale trasformazione può anche essere agevolata dall'originarsi di un nucleo eterociclico pentaatomico relativamente stabile e dalla tendenza, abbastanza marcata, che detto nucleo mostra a chiudersi. Questa chiusura, infatti. avviene già quando si tratti con ioduro alcalino il prodotto tetradiazoico proveniente dalla azione dell'acido nitroso sull'o-o'-diaminodifenile e suoi derivati (2).

È lecito ora pensare che le reazioni sopracennate, che sono quelle trovate principalmente da Willgerodt, V. Meyer e loro collaboratori, avvengano spontaneamente per i derivati che contengono tali aggruppamenti atomici: e per vero nella letteratura si riscontrano parecchi esempi favorevoli a questa ipotesi. Esse quindi si iniziano anche senza intervento di agenti chimici: la lentezza però con cui si compiono spontaneamente deve dipendere dallo stabilirsi di uno stato di equilibrio tra la parte trasformantesi ed i prodotti della trasformazione; ciò spiega perchè assai poca sia la base iodonica formatasi dal tetracloruro ed acqua in confronto di quella che si ha dal iodosoderivato. Gli agenti chimici che producono tali trastormazioni agi-

(1) Journ. of the Chemical Society, London, *101*, pag. 1359 (1912).
(2) L. Mascarelli. l. c.

scono solo perchè sottraggono a questo stato di equilibrio uno dei corpi che all'equilibrio prende parte, così che la reazione può continuare e compiersi tutta in un senso solo: l'alcali sottrae l'acido cloridrico nella reazione I, l'ossido d'argento precipita l'acido iodico nella III e mette in libertà l'idrato di difenileniodonio, solubilissimo.

È questo un altro esempio in cui i vari reagenti chimici compiono le reazioni solo per la loro azione di presenza: il contegno catalizzante di essi è qui facilmente spiegabile in tutto il loro funzionamento.

Esperienza I. — Vennero lasciati per alcuni mesi sotto acqua circa 10 gr. di o-o'-diiodosodifenile (p. f. 110°) preparato dal relativo derivato tetraclorurato per azione dell'idrato di potassio [1] e lavato con acqua fino a debole reazione alcalina (non si riesce col lavaggio ad eliminare completamente la potassa che vien fortemente trattenuta dalla massa gialla ed insolubile del iodosoderivato). La poltiglia gialla primitiva acquista così a poco a poco un colore più chiaro. Per filtrazione venne separata la parte acquosa: questa, trattata con anidride solforosa, diede luogo ad un precipitato polverulento giallo-chiaro, microcristallino, pesante. La quantità ottenuta dopo ricristallizzazione dell'acqua fu sufficiente per riscontrare che trattavasi di ioduro di difenileniodonio:

1) dosamento dello iodio col metodo di Carius:

Gr. 0,1377 di sostanza diedero gr. 0,1597 di AgJ.

Trovato %: J 62,67; calcolato per $C_{12}H_8J_2$: J 62,54.

2) esso fondeva a 210-212° e tale punto di fusione non variava nella prova fatta mescolandolo con uguale quantità di ioduro di difenileniodonio ottenuto per altra via;

3) dibattuto con ossido di argento umido comunicava netta reazione alcalina al liquido, e l'acqua di detta prova dava tutte le reazioni di precipitazione delle basi iodoniche.

Esperienza II. — Circa 12 gr. di tetracloruro di o-o'-diiodosodifenile (p. f. 130°) furono lasciati sotto acqua per alcuni mesi, indi si separò per filtrazione la parte solida dalla parte acquosa; questa aveva reazione acida per acido cloridrico e con ioduro di potassio dava un lieve intorbidamento giallo. La parte rimasta su filtro invece venne lavata a lungo con etere, alcool, cloroformio, finchè rimase in

[1] Rend. R. Accad. Lincei, 1907, II, 568; e Gazz. chim. it., 1908, II, 619.

piccola quantità una polvere gialla insolubile negli ordinari solventi. Dopo ricristallizzazione dall'acqua essa mostrava tutte le proprietà del ioduro di difeniliodonio. L'aver riscontrato qui la base iodonica allo stato di ioduro dipende dalla azione ulteriore dell'acido cloridrico presente sopra il iodato primieramente formatosi.

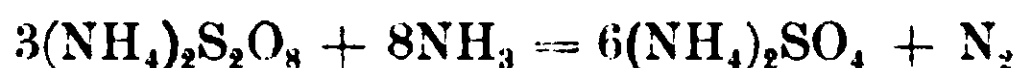
Laboratorio di Chimica Generale della R. Università — Bologna, novembre 1912.

Ossidazione anodica dell'ammoniaca in ambiente acido in presenza dei sali di argento.

Nota di G. SCAGLIARINI ed A. CASALI [1].

Marshal [2] aveva notato che l'ossidazione dell'ammoniaca coi persolfati avviene in modo tumultuoso soltanto quando siano presenti sali d'argento. L'autore spiegò il meccanismo di tale catalisi nella seguente maniera: il persolfato ossida l'argento ad Ag_2O_2 e questo decompone l'ammoniaca con sviluppo di azoto.

Rappresentò però la reazione con la seguente equazione:

$$3(NH_4)_2S_2O_8 + 8NH_3 = 6(NH_4)_2SO_4 + N_2$$

Facendo agire un persolfato sopra un sale di ammonio in presenza di un sale d'argento lo stesso Marshal (l. c.) riconobbe che non si liberava la quantità calcolata di ossigeno ma parte dell'ossigeno attivo andava ad ossidare ad acido nitrico l'ammoniaca combinata. In assenza di sali d'argento tale ossidazione è appena sensibile. Però egli non fece determinazioni quantitative; asserì soltanto che con soluzioni più concentrate sia rispetto al persolfato che al sale d'argento si avrebbe forse potuto ottenere quantità rilevanti di acido nitrico specialmente a temperatura elevata.

Lo studio del fenomeno fu ripreso da R. Kempf [3], il quale ossidando il soltato ammonico con persolfato in soluzione diluita di acido solforico trovò che in presenza di un sale d'argento e con eccesso di persolfato si può avere l'ossidazione quasi completa dell'ammoniaca ad azoto ed in piccola parte ad acido nitrico.

L'energica azione ossidante fu dall'autore attribuita solo al perossido d'argento non all'acido persolforico od agli altri agenti che

(1) Lavoro eseguito nell'Istit. di Chim. Gen. della R. Univ. di Bologna.
(2) H. Marshal, Chem. N. 83, 76 — Proc. Roy. Soc. 23, 163.
(3) R. Kempf, Berichte 38, 3792.

da esso prendono facilmente origine come ozono, acido di Caro, ed acqua ossigenata, perchè in assenza di un sale d'argento l'ammoniaca combinata non viene dal persolfato in soluzione acida ossidata ad acido nitrico.

Non molto tempo prima degli autori su riferiti W. Traube e Biltz [1] osservarono che l'ammoniaca può venir ossidata coll'ossigeno anodico ad acido nitroso e nitrico qualora l'elettrolita contenga disciolto un sale ramico.

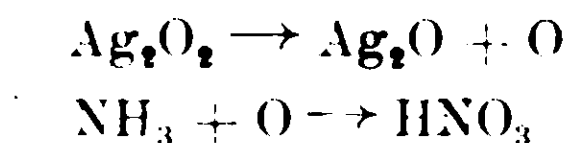
Data però la grandissima somiglianza di comportamento del rame e dell'argento, spiegata altresì dalla loro posizione nel sistema periodico, pensammo di riunire le condizioni di esperienza realizzate da Traube e Biltz (l. c.) colle altre di Marshal (l. c.) e Kempf (l. c.); e precisamente vedere cioè se si poteva ossidare anodicamente ad acido nitrico una soluzione acida di solfato ammonico sostituendo al rame l'argento come catalizzatore. Tanto più che a questo nostro modo di vedere stava in appoggio il fatto che l'ossigeno dei persolfati quasi sempre agisce analogamente all'ossigeno che si svolge nell'elettrolisi, ed anzi il professore G. A. Barbiéri della Università di Ferrara privatamente ci comunica che recentemente riprendendo lo studio dell'azione catalitica dei sali di rame sull'ammoniaca, e usando l'ossigeno dei persolfati anzichè l'ossigeno elettrolico, potè riprodurre almeno qualitativamente le reazioni che gia Traube e Biltz avevano ottenute per ossidazione anodica.

Difatti come avevamo previsto il risultato sperimentale fu positivo giacchè anche tenuto conto della piccolissima quantità di acido nitrico formatosi nella ossidazione per la presenza dell'acido solforico [2], la reazione dell'acido nitrico nel liquido anodico riusci sensibilissima tanto che ci parve non privo d'interesse studiare il fenomeno dal lato quantitativo; ricercare cioè l'influenza che ha nel processo la temperatura, la concentrazione dell'ammoniaca sottoposta alla ossidazione, la concentrazione del catalizzatore ed infine l'influenza del tempo, tentando di afferrare se era possibile le condizioni in cui si verifica il massimo di rendimento. Sull'influenza della temperatura avevamo già fatti che potevano indurci a pensare che

(1) Berichte III (1901) p. 3180.

(2) I dati riportati nelle tabelle che seguono furono corretti sottraendo ad essi la quantità di acido nitrico che si forma durante il processo ossidativo per la presenza dell'acido solforico.

l'*optimum* di rendimento si sarebbe verificato a temperatura elevata giacchè Marshal (l. c.) come ipotesi conclusiva alla sua nota sull'ossidazione dell'ammoniaca con persolfato potassico così si espresse: « con soluzioni più concentrate (sia rispetto al persolfato che al sai d'argento) specie a *temperatura elevata* si potranno avere quantità rilevanti di acido nitrico ». Con questo Marshal veniva parimenti ad emettere una ipotesi sulla funzione del catalizzatore che secondo l'autore surriferito era non solo di presenza ma altresì di quantità, un'azione catalitica però *sui generis*. Questo modo di vedere è logico e naturale, almeno entro certi limiti, quando si pensi che se maggiore è la quantità di sale di argento che può ossidarsi a bivalente maggiore sarà pure l'ossigeno utilizzabile nel processo inverso, nell'ossidazione cioè dell'ammoniaca ad acido nitrico; giacchè ora grazie ai lavori di G. A. Barbieri [1] sull'argento bivalente conosciamo assai bene il giuoco che si compie nella reazione che può schematicamente essere rappresentata così:

$$Ag_2O_2 \rightarrow Ag_2O + O$$
$$NH_3 + O \rightarrow HNO_3$$

Osservammo che nel processo non si forma affatto acido nitroso, ciò che del resto è naturale dato che la reazione avviene in ambiente acido che favorisce l'ossidazione al massimo.

PARTE SPERIMENTALE.

Come recipiente per l'elettrolisi ci servimmo di una cellula porosa del diametro di 47 mm., alta 125 mm. e di circa 3 mm. di spessore, e di un bicchiere di vetro del diametro di 94 mm. ed alto 165 mm. L'interno del vaso da pile servi come spazio anodico; in esso era contenuta la soluzione di solfato ammonico e di solfato di argento che funzionava da catalizzatore, nel bicchiere di vetro una soluzione di acido solforico al dieci per cento circa nella quale era immersa la cellula. Gli elettrodi erano di platino: l'anodo di forma cilindrica della superficie complessiva di cm² 45 ed il catodo che pescava nella soluzione di acido solforico al dieci per cento era in forma di lastra della superficie complessiva di cm² 54.

Il modo di procedere per le determinazioni quantitative era il

[1] Rend. Accad. Lincei XV (1906), 503 — Rend. Accad. Lincei XVI (1907), 72 — Atti del Reale Istituto Veneto (1911), LXX, parte II, 899 — Rend. Accad. Lincei XXI (1912), 560.

seguente: si prelevava dal liquido anodico determinate quantità di soluzione trascurando un po' arbitrariamente il liquido esterno che conteneva appena traccie di acido nitrico migrato per conduzione. Scacciavamo completamente con barite tutta l'ammoniaca, si carbonatava il liquido per eliminare l'eccesso di barite e si concentrava il liquido filtrato sia per scomporre il bicarbonato che si fosse eventualmente formato sia per ottenere una minore quantità di liquido su cui operare. Su questo liquido contenente l'acido nitrico allo stato di nitrato di bario si procedeva o col metodo Schulze Tieman o meglio precipitando il bario legato all'acido nitrico come solfato. Naturalmente in questo ultimo caso si dovette tener conto della piccola solubilità del carbonato di bario facendo le debite correzioni.

Nelle tavole seguenti sono riportati i risultati delle nostre esperienze con accanto le relative deduzioni.

Influenza della temperatura.

Liquido anodico. — soluzione solfato ammonico dieci per cento satura di solfato d'argento alla temperatura di 15°.

Liquido catodico. — soluzione di acido solforico al 9 - 10 per cento.

Intensità di corrente. — A. 2 ½ — Caduta di potenziale volts 15.

Durata dell'esperienza. — Ore 3.

Temperatura	Acido nitrico in gr. contenuto in 50 cc. di elettr.	Quantità di acido nitrico formatosi per 100 gr. di solfato ammonico
0°	0,00648	0,1296
10°	0,01312	0,2624
45°	0,01458	0,2916
57°	0,04870	0,9740
72°	0,13574	2,7148
90°	0,15766	3,1532

Se si eccettua il notevole aumento nel rendiconto di acido nitrico fra 0° e 10° da questa temperatura fino a 45° il processo ossidativo non accresce notevolmente ma fra 45° e 57° si osserva un aumento assai brusco che si accentua vieppiù fra 57° e 72° per tornare a crescere regolarmente fino a 90°. L'optimum risiede però sui 90° circa: oltre questa temperatura, operando in condizioni normali di esperienza, non si possono fare determinazioni quantitative con risultati attendibili.

Influenza della concentrazione del solfato ammonico.

Liquido anodico. — Soluzioni di solfato ammonico alle varie concentrazioni, sature di solfato d'argento a 15°.

Liquido catodico. — Come precedente.

Intensità di corrente. — Come precedente.

Caduta di potenziale. — Come precedente.

Durata dell'esperienza. — Come precedente.

Temperatura. — 90°.

Concentrazione	Acido nitrico in gr. contenuto in 50 cc. di elettrolita	Quantità di acido nitrico formatosi per 100 gr. di solfato ammonico
10 %	0,15766	3,1532
30 %	0,15982	1,0655
50 %	0,16284	0,6514

Questa tabella sta a dimostrarci che la quantità di acido nitrico formatosi nel processo ossidativo diminuisce coll'aumentare della concentrazione del solfato ammonico sino ad una concentrazione corrispondente al cinquanta per cento di sale.

Oltre questa concentrazione è difficile fare determinazioni quantitative esatte.

Influenza della durata dell'esperienza a temperatura ambiente.

Liquido anodico. — Come nella prima tabella.

Liquido catodico. — Come precedente.

Intensità di corrente. — Come precedente.

Caduta potenziale. — Come precedente.

Temperatura. — 15°.

Ore	Acido nitrico in gr. contenuto in 50 cc di elettrolita	Quantità di acido nitrico formatosi per 100 gr. di solfato ammonico
3	0,01312	0,2624
6	0,02009	0,4018
9	0,02305	0,4610

Influenza della durata dell'esperienza all'optimum di temper.

Liquido anodico. — Come la precedente.

Liquido catodico. — Come precedente.

Intensità di corrente. — Come precedente.

Caduta di potenziale. — Come precedente.

Temperatura 72°.

Ore	Acido nitrico in gr. contenuto in 50 cc. di elettrolità	Quantità di acido nitrico fermatosi per 100 gr. di solfato ammonico
3	0,13574	2.7148
5	0,15852	3,1704
7	0,16996	3.3992

Sono state fatte queste due esperienze, una a 15° e l'altra a 72° per varie ragioni e principalmente a temperatura bassa, perchè data la piccola concentrazione del catalizzatore era permesso di condurre

l'esperienza per oltre nove ore senza che il liquido s' impoverisse completamente di esso mentre che questo inconveniente succedeva dopo poco più di sette ore mantenendo la temperatura a 72°. Per ragioni di comodità d'esperienza, data la lunga durata di essa, si è tenuto i 72° come optimum anzichè i 90°. Le precedenti tabelle ci dicono che non v'è perfetta proporzionalità fra rendimento e durata dell'esperienza; ciò molto probabilmente dipende come abbiamo già osservato dal fatto che il liquido anodico si impoverisce per migrazione al polo positivo del catalizzatore, il quale oltre all'azione di presenza esercita però in questo caso anche un'azione di quantità conforme alle supposizioni di Marshal (l. c.).

Ci riserviamo di fare esperienze sull'influenza che ha nel processo l'intensità di corrente e pubblicheremo i risultati in una prossima nota.

Analisi del granato del fosso del Tavolato

Nota di G. SIROVICH.

Nei dintorni di Roma granati diversamente colorati sono contenuti nei blocchi rigettati dai vulcani, ad est del lago di Bracciano nella regione fra Anguillara ed il lago di Martignano, come pure al monte S. Angelo vicino a Baccano e presso Cesano.

I blocchi vulcanici che contengono granati sono o aggregati di sanidino, oppure masse verdi porose di pirosseno, oppure anche masse di wollastonite (1). Melanite si trova nel peperino dei monti Albani.

Avendo raccolto dei bei cristalli di granato nel fosso del Tavolato, ho creduto interessante di analizzarli. I risultati dell'analisi sono riportati più sotto: I e II si riferiscono a due cristalli diversi, entrambi molto puri.

(1) Strüwer, Accad. Lincei, 1885, *1*, 173.

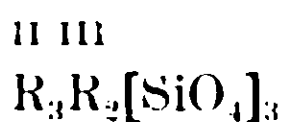
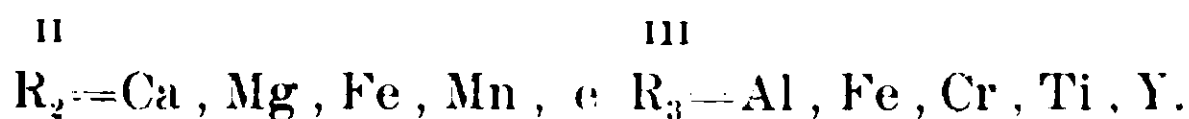
	I	II
SiO_2	36,74	37,88
TiO_2	1,04	0,96
Al_2O_3	5,23	5,46
Fe_2O_3	21,10	21,13
FeO	2,21	2,17
CaO	31,65	31,02
MgO	0,96	0,84
Na_2O	0,38	0,29
H_2O	0,10	0,08
	99,41	99,83

Le analisi antiche di Klaproth [1], Vauquelin [2] e Karsten [3] avevano trascurato il titanio. Questo però più tardi fu trovato da Damour [4] e da Knop [5]. Io l'ho dosato colorimetricamente col metodo di Weller.

La composizione dei granati, come è noto, si può esprimere con la formula:

$$\overset{II}{R}_3\overset{III}{R}_2[SiO_4]_3$$

dove

$$\overset{II}{R}_2 = Ca, Mg, Fe, Mn, \text{ e } \overset{III}{R}_3 = Al, Fe, Cr, Ti, Y.$$

A questa formula corrispondono abbastanza bene i cristalli da me analizzati. Infatti calcolando dai dati analitici sopra riportati le quantità corrispondenti di ossigeno si ha:

	I	II
SiO_2	19,49	20.10
TiO_2	0.42	0,38
Al_2O_3	2.46	2,56
Fe_2O_3	6,34	6,35
FeO	0,49	0.48
CaO	9,03	8.84
MgO	0.38	0,33

(1) Beitraege, 5. 170.
(2) Journ. Phys., 8, 97.
(3) Archiv. Min., *4*, 388.
(4) L'Institut. *24*, 441.
(5) Groth's Zeit. 1, 73.

e cioè per

	I	II
RO	9,90	9,65
R_2O_3	8,80	8,81
RO_2	19,91	20.48

Come si vede, in tutti e due i casi il rapporto fra l'ossigeno di RO_2, R_2O_3 e RO_2 è molto vicino al rapporto 1 : 1 : 2 richiesto dalla fomula sopra citata.

Sulla presenza della formaldeide nei succhi delle piante verdi.

Nota di F. ANGELICO e O. CATALANO.

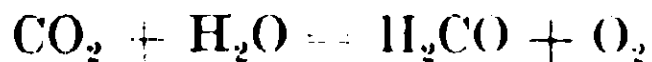
(Giunta il 1 dicembre 1912).

Si sa che l'attività specifica dei protoplasmi nelle singole specie vegetali conduce alla formazione di un numero pressochè infinito di sostanze organiche, gran parte delle quali sono tutt'ora incognite od imperfettamente conosciute dalla Chimica. È certo però, che ad onta di siffatta specificità, per la quale due specie vegetali, anche molto vicine, possono differire profondamente per le qualità chimiche dei prodotti della loro attività, il processo della assimilazione, ossia, come s'intende in Botanica, la sintesi delle sostanze organiche ternarie, si compie sostanzialmente in modo identico in tutti i vegetali provvisti di pigmento verde ed esposti in condizioni normali alla luce ; talchè l'amido, che è appunto la prima e più importante sostanza organica prodotta nel processo assimilativo si trova sempre nelle foglie di quasi tutte le piante clorofillate, salvo le poche eccezioni a tutti note (Allium, Musae, ecc.).

Nel tessuto verde delle piante e per eccellenza nelle cellule piene di corpi clorofillacei delle foglie, nelle quali affluiscono per diverse vie e vengono a trovarsi in contatto l'acqua e l'anidride carbonica, si operano lentamente e silenziosamente le prime reazioni chimiche, senza dubbio identiche in tutti i vegetali, data la comunanza della energia, luce e calore solare, delle materie prime, anidride carbonica ed acqua, e della clorofilla, messe a disposizione delle piante.

Si ritiene generalmente che il fenomeno di sintesi chimica che

mette capo all'amido partendo dalla CO_2 e dall'H_2O proceda per tappe, e l'ipotesi fondamentale, che più d'ogni altra è accettata è quella del Bayer, per la quale, in presenza di acqua, l'anidride carbonica dia origine all'aldeide formica.

$$CO_2 + H_2O = H_2CO + O_2$$

la quale polimerizzandosi fornisca l'amido.

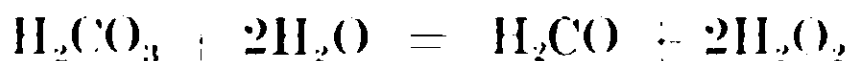
Però malgrado la semplicità dell'attraente reazione, essa non ha potuto acquistare il valore di un fatto acquisito per la grande difficoltà di rivelare direttamente in seno ai succhi vegetali tale sostanza che senza dubbio deve trovarsi in tracce assolutamente minime.

Riguardo all'ipotesi su detta, le ricerche sino ad oggi compiute, esaminano il problema sotto punti di vista diversi e cioè: o produzione di amido da soluzione contenente formaldeide, o formazione di aldeide formica da soluzione acquosa di acido carbonico, o ricerche direttamente eseguite su succhi di piante per caratterizzare questa aldeide.

Al primo gruppo di ricerche va annoverata l'esperienza del Butlerow, il quale riuscì a trasformare l'aldeide formica in idrato di carbonio facendo agire su di essa l'acqua di calce.

Ancora più dimostrative sono le esperienze di W. Loeb [1], il quale ha potuto ottenere per mezzo dell'effluvio elettrico aldeide formica ed acqua ossigenata da soluzioni acquose di anidride carbonica.

L'acqua ossigenata nelle piante darebbe origine allo sviluppo di ossigeno.

$$H_2CO_3 + 2H_2O = H_2CO + 2H_2O_2$$

D'altra parte il Loew è riuscito a far vivere delle alghe (Spyrogira maiuscola) ed a dimostrare la formazione dell'amido in assenza di luce ed anidride carbonica, ma in presenza del composto bisolfitico della formaldeide. Ad eguale risultato, variando le condizioni di esperienza arrivano Bokorny Bouilhac e Giustiniani [2].

Però sebbene queste esperienze fossero abbastanza dimostrative, mancavano le ricerche dirette, atte a sorprendere l'aldeide formica nel momento della sua formazione. Su questo campo vari sperimentatori si sono occupati.

(1) Ann. der Chemie u. Pharmacie, 12 B., pag. 295.
(2) C. R. t. CXXXV (1902) p. 1369 e C. R. XXXVI (1903) p 1155.

Tra questi, uno che maggiormente ha studiato tale argomento è il Pollacci, il quale in varie memorie pubblicate negli atti dell'Istituto Botanico di Pavia (Nuova Serie, vol. 72) e nei Rendiconti dell'Accademia dei Lincei (V. 16 I, 1907) espone un cumulo di belle esperienze dalle quali ha creduto di poter concludere per la presenza della formaldeide.

In data più recente abbiamo le ricerche di Usher e Priestley [1] i quali lavorando sulle alghe marine (Ulva enteromorpha), poste prima in acqua bollente, per evitare che l'aldeide formica potesse modificarsi nell'assimilazione e poi esponendole al sole, in soluzione acquosa di acido carbonico, ebbero un distillato che dava delle reazioni che ritennero dovute alla formaldeide.

Però Plancher e Ravenna [2], ripetendo le esperienze del Pollacci non ottennero alcuna reazione sicura che potesse dimostrare la presenza dell'aldeide formica, concludendo tuttavia che, pur non avendo alcuna prova positiva, l'ipotesi del Bayer non potesse essere abbandonata in mancanza di altre più plausibili. Essi credono che, ammessa la produzione di tale aldeide, questa, appena formata, si leghi con qualcuno dei componenti delle cellule clorofilliane, in modo da perdere completamente le sue caratteristiche, ovvero che appena formata si polimerizzi.

Recentemente poi il Curtius e Franzen [3], continuando delle ricerche già fatte precedentemente e lavorando su Kg. 1500 di foglie di carpino, non preoccupandosi delle reazioni colorate, giacchè queste possono essere comuni ad altre sostanze, le distillano a vapor d'acqua e seguendo poi un processo di purificazione con acqua di barite per fissare gli acidi volatili ossidano il nuovo distillato con ossido d'argento ed arrivano ad ottenere acido formico che dosano nel rapporto di gr. 0,0008613 per Kg. [4]. Naturalmente le ricerche del Curtius sono molto interessanti, ma l'applicazione di un reattivo *squisitissimo* e *specifico* per l'aldeide formica alla ricerca di tale sostanza nei succhi delle foglie doveva rivestire una importanza massima per la risoluzione del problema.

(1) Proceed. Roy. soc. de London, Serie B, V. 77, p. 369 e V. 78, p. 318.
(2) Rend. Acc. Lincei, 1904 V. XIII, 2a p. 459.
(3) Berlin. Berichte, 45. 1715-1718.
(4) Nel fascicolo (13) del Berichte (1912) M. Kleinstück riscontra anche le formaldeide nel succo del cambio delle conifere.

A questo scopo si presta bene il principio attivo glicosidico dell'Atractylis gummifera del quale uno di noi [1] sin dallo scorso anno, a proposito della ricerca di questo veleno ne aveva posto in rilievo la sensibilità di fronte all'aldeide formica, tanto da riserbarsi l'impiego di tale sostanza glicosidica alla ricerca dell'aldeide formica nelle piante. Nella su detta memoria sta scritto che la sensibilità è tale da render evidentissima la reazione anche con una soluzione contenente 3 gocce di una soluzione di formaldeide al 40 % in un litro di acqua.

Il modo di operare è semplicissimo.

Tracce di atractilina si trattano con due o tre gocce di acido solforico concentrato ; in tal modo nei punti di contatto il glucoside bianco, assume colorazione gialla. Or facendo arrivare una goccia di liquido contenente tracce di aldeide formica, nel punto di contatto appare dopo alcuni secondi, una colorazione violetta con riflessi azzurrognoli, i quali sono più o meno intensi a seconda della quantità di formaldeide.

La reazione è specifica, giacchè allo stesso trattamento sono state sottoposte moltissime aldeidi ed anche altre sostanze svariatissime senza che nessuna avesse fornito reazione simile.

Le nostre esperienze sulle piante sono state numerosissime, confortate sempre *da prove di controllo* con soluzioni diluitissime di aldeide formica (una goccia di soluz. di formalina al 40 % in un litro d'acqua). È superfluo accennare che la stessa straordinaria sensibilità del reattivo ci ha costretto ad operare con grande cautela, specialmente lavorando sui succhi spremuti dalle foglie, dove la miscela di sostanze di cui consta, poteva lasciare ambiguo l'apprezzamento. Per tal ragione noi siamo ricorsi a tutti i mezzi possibili per ottenere una parziale purificazione del succo, come filtrazione per amianto calcinato, centrifugazione ecc., e abbiamo creduto indispensabile far seguire per ciascuna specie esaminata, al saggio diretto del succo spremuto dalle foglie, quelle del distillato del succo stesso.

Le molte osservazioni, che continuano tutt'ora, eseguite con tutti i metodi e sempre con opportuni confronti, su parecchie specie di piante appartenenti a famiglie svariatissime (Leguminose, composite,

(1) Gazz. Chim. **1911.** V. 1° p.

nictaginee, graminacee, ecc.) ci permettono di asserire che nei succhi fogliari delle piante verdi esiste l'aldeide formica.

Quel che però importava a noi di confermare inoltre con ogni certezza, si era che la presenza dell'aldeide formica nei succhi dei tessuti verdi non è, come si potrebbe anche supporre, devoluta ad una attività posteriore del protoplasma vegetale, ma è invece realmente connessa coi fenomeni della funzione clorofilliana, appunto nel senso fin qui ammesso dall'ipotesi del Bayer.

Le nostre ricerche sono state fin dall'inizio dirette a questo scopo e, benchè tutt'ora esse siano limitate, sono sufficienti tuttavia a concludere su questo punto importantissimo.

Quanto si sa intorno all'azione della luce sui corpi clorofillini e sulla funzione della clorofilla stessa, quali fattori indispensabili della fabbricazione dell'amido, dovrebbe valere senza dubbio anche per quel che riguarda la formazione dell'aldeide formica ove questa fosse realmente la sostanza intermediaria tra H_2O ed CO_2 e l'amido, come vuole l'ipotesi fin qui ammessa. Cosicchè, nè le piante clorofillate di nottetempo o state sottratte sperimentalmente all'azione della luce, nè le piante parassite prive di clorofilla dovrebbero contenere aldeide formica. Infatti le nostre osservazioni sui succhi e i distillati di piante tenute per 24 o più ore al buio e quelle su alcune specie di funghi sono state *assolutamente negative al riguardo dell'aldeide formica.*

Ci sembra quindi sufficientemente dimostrato fin da ora che la formazione dell'aldeide formica in seno alle cellule verdi dipende dagli stessi fattori da cui dipende la formazione dell'amido, cioè dalla clorofilla e dalla luce, restando così accertata l'intima relazione che v'ha tra la sua presenza ed i fenomeni della fotosintesi.

Queste esperienze, come ognun vede sono ancora allo stato iniziale, ed è nostro intendimento proseguirle su moltissime piante nelle più svariate condizioni ed in epoche diverse.

Le attuali si riferiscono a ricerche fatte nello scorso mese di settembre e parte di ottobre, e sebbene il numero delle piante sia limitato, pure le prove sono state numerosissime. Il seguente elenco dà il criterio del lavoro compiuto ad oggi.

A - Piante esposte normalmente alla luce delle quali è stato sperimentato, con risultato positivo, il succo fogliare direttamente (alle ore 16) ed il suo distillato:

Lupinus albus
Securigera coronilla
Lathyrus gorgonia
Helianthus annuus
Mirabilis jalapa
Achebia quinata
Zea maïs
Dolichos albiflorus
Mesembrianthemum cordifolium
Tropaelum maius
Lavatera Olbia

B — Piante tenute per 24 ore al buio, i cui succhi fogliari e distillati hanno dato reazione negativa :

Lupinus Albus
Securigera coronilla
Lathgrus gorgonia
Mirabilis jalapa
Dolichos albiflorus
Lavatera Olbia

C — Parassiti esaminati con succhi e distillati a reazione costantemente negativa :

Psalliota campestris
Clytocibe sp.
Coprinus sp.

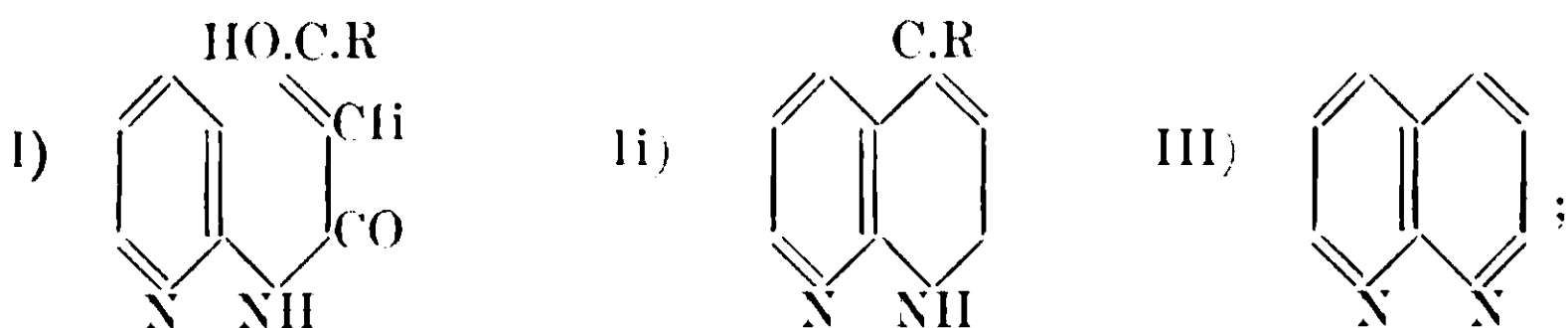
Istituto Farmaceutico e Botanico della R. Università di Palermo. — Ottobre 1912.

Sopra alcuni acil-derivati delle ammino-piridine α e β.

Nota di F. C. PALAZZO e G. MAROGNA.

(Giunta il 4 dicembre 1912).

In una precedente Nota [1] uno di noi, insieme con Tamburini, ha mostrato che l'α-ammino-piridina si lascia acilare dagli eteri acetacetico e benzoil-acetico, e fornisce dei prodotti (I) i quali possono venire trasformati, per sottrazione d'acqua, in composti biciclici (II) contenenti un anello α-piridonico saldato in α'β' a un nucleo piridico, derivati, cioè, della 1.8.naftiridina (III):

I) HO.C.R, CH, CO, N, NH   II) C.R, N, NH   III) N, N ;

cosicchè, mentre la reazione la quale dovrebbe, in teoria, condurre direttamente al nucleo fondamentale della 1.8.naftiridina — la reazione di Skraup — non si verifica sull'α-ammino-piridina [2], — con le reazioni studiate da Palazzo e Tamburini si rende possibile giungere al nucleo anzidetto, battendosi una via simile a quella per cui L. Knorr [3], attraverso analoghi prodotti dell'anilina, giunse difatti a derivati chinolonici, e, in definitiva, alla chinolina stessa.

Purtroppo, il fatto che l'α-ammino-piridina, per sè stessa già poco accessibile, fornisce i suddetti derivati naftiridonici solo con rendimento molto scarso non ci ha permesso di eseguire la serie di trasformazioni che dovrebbe condurre alla 1.8.naftiridina, e per ciò, nella speranza di rendimenti migliori, siamo stati indotti a provare sotto lo stesso punto di vista la β-ammino-piridina, benchè da questa non si potessero aspettare che derivati di una naftiridina isomera 1.5, oppure 1.7 [4]. Da alcune osservazioni di H. Meyer [5], relative alla basicità delle tre ammino-piridine ed al loro contegno rispetto al-

(1) R. A. L. *20*, I. 37 (1910).
(2) Cfr. Markwald, Annalen. *279*, 17 (1894).
(3) Berichte, *17*, 540 (1884): Annalen *236*, 69; *245*, 357 (1886-88).
(4) Secondo che l'atomo d'idrogeno del nucleo piridico che si elimina, con l'ossidrile della catena laterale ossi-crotonica sia quello in α o quello in γ.
(5) Monatshefte. *26*, 1303 (1905).

l'acido nitroso, dovrebbe infatti dedursi, che fra esse soltanto la β-ammino-piridina sia veramente assimilabile alle ammine aromatiche, e per ciò non era ingiustificato supporre, che le reazioni suddette di Palazzo e Tamburini procedessero nel caso della β-ammino-piridina altrettanto favorevolmente che nel caso dell'anilina e delle altre ammine aromatiche.

L'esperienza da noi fatta con la β-ammino-piridina ha confermato questa previsione per ciò che riguarda la sintesi degli N-acil-derivati, la quale si compie difatti con rendimento molto maggiore che nel caso deil'α-ammino-piridina; non così, per quanto concerne il contegno degli acil-derivati nel trattamento con acido solforico nel quale trattamento, del pari come per i derivati dell'ammino-piridina α, si producono, oltre alla disidratazione, parecchie reazioni collaterali (rottura della catena laterale, formazione di solfo-acidi, ecc.), cosicchè il rendimento in derivati naftiridonici è sempre scarso.

Per questo motivo non siamo per ora in grado di descrivere esattamente questi derivati (che conosciamo solo allo stato impuro), ma crediamo ciò non di meno che anch'essi potranno aversi con buon rendimento, semplicemente sostituendosi all'acido solforico altri disidratanti, come ad es. l'acido meta-fosforico, anche impiegato da Knorr per la disidratazione di varie anilidi nei corrispondenti chinoloni.

Del resto, dopo quanto abbiamo sopra accennato sul carattere prettamente aromatico della β-ammino-piridina, non è nemmeno da escludersi, che da questa base si possa giungere in modo *diretto* sia ad una naftiridina (1.5, o 1,7) applicando la reazione di Skraup (già infruttuosamente tentata da Markwald sull'α- e sulla γ-ammino-piridina), sia ad una dimetil-naftiridina, tentando la condensazione con l'acetil-acetone, la quale, nel caso dell'anilina, conduce infatti, nel modo più liscio, all'α-γ-dimetil-chinolina [1]. Allo studio di queste e di altre simili reazioni poteva finora essere in qualche modo di ostacolo la difficoltà di procurarsi quantità notevoli di β-ammino-piridina, ed infatti noi stessi, sul principio del nostro lavoro, abbiamo ritenuto più opportuno esordire dallo studio delle due reazioni cennate, con gli eteri acil-acetici, nelle quali poteva essere messa a profitto la tecnica già sperimentata da uno di noi nelle svariate prove fatte

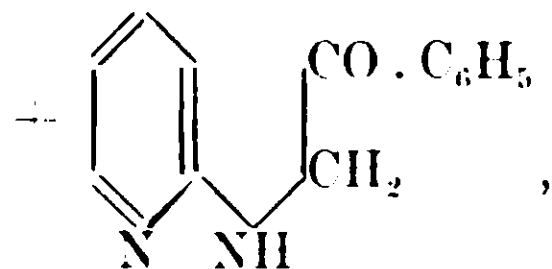
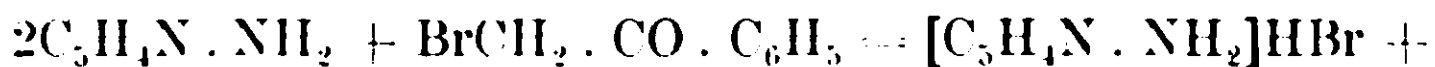
[1] Cfr. Combes, Bulletin *49*, 89 (1888).

con l'α-ammino-piridina; ma, ora che si è riusciti a nitrare (in β) la piridina [1], e che, per ciò, la β-ammino-piridina diventerà probabilmente una sostanza quasi altrettanto accessibile dell'anilina, non c'è dubbio che alle sintesi di naftiridine da noi proposte si potrà dare in pratica la più larga estensione. Speriamo per ciò di poter fare ben presto nuove comunicazioni su tale soggetto.

Nei riguardi dell'α-ammino-piridina, noi abbiamo poi studiato una reazione, nella quale ancora una volta si manifesta l'analogia di contegno con l'anilina, e che, appunto in base a considerazioni di analogia, offre interesse dal punto di vista della sintesi di nuovi prodotti biciclici.

Secondo le nostre esperienze, l'α-ammino-piridina reagisce con l'ω-bromoacetofenone nel senso dello schema:

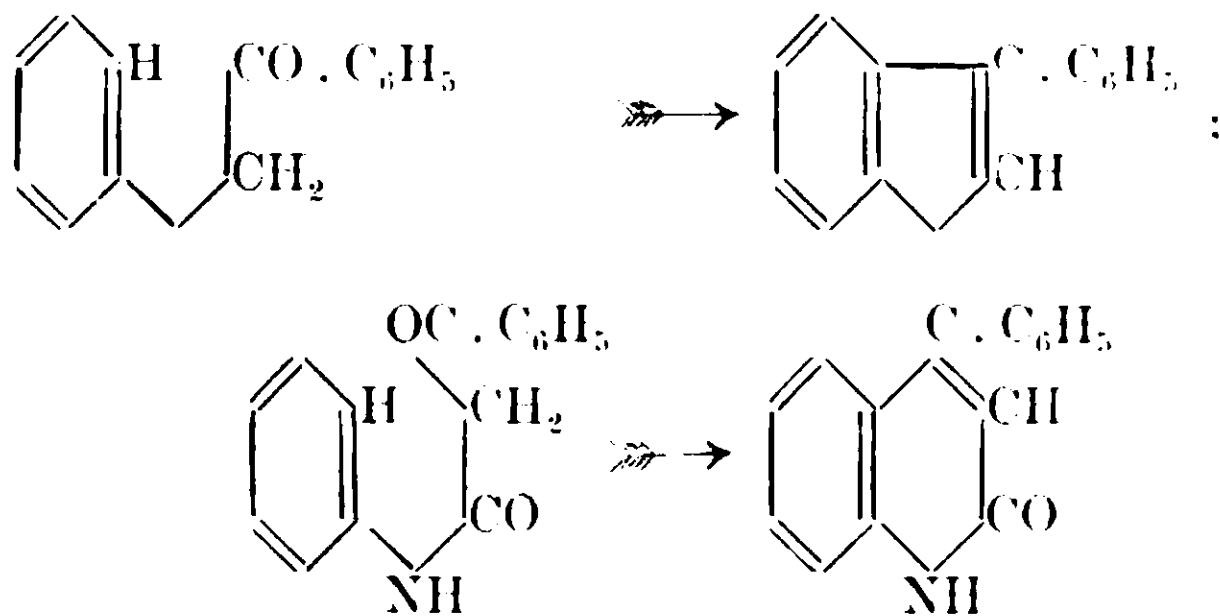
$$2C_5H_4N.NH_2 + BrCH_2.CO.C_6H_5 = [C_5H_4N.NH_2]HBr +$$

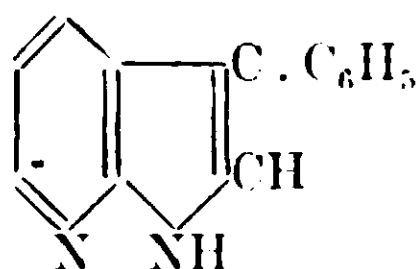
$$+ \; C_5H_4N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \; ,$$

e la reazione non solamente da questo lato, bensì anche per la facilità con cui si compie (sviluppo di calore) e per l'ottimo rendimento in derivato fenacilico, è del tutto analoga a quella scoperta da un pezzo per l'anilina.

Ora è noto, che la fenacil-anilide si converte molto facilmente (per eliminazione di acqua) in derivato del benzo-pirrolo, in fenil-indolo [2], e ciò fa esatto riscontro a quanto fu trovato alcuni anni più tardi da Knorr per la benzoilacetil-anilina; difatti, nella disidratazione di questo omologo della fenacil-anilide — il quale contiene nella catena laterale un gruppo carbonilico in più — viene a formarsi sul nucleo beuzolico un anello eterociclico (piridonico), che, rispetto al nucleo pirrolico, contiene un gruppo CO di più:

[1] Berichte, *45*, 428 (1912).
[2] Berichte, *14*, 171; *15*. 2461; 2480 (1881-82).

H $CO . C_6H_5$ → $C . C_6H_5$:
CH_2 — CH

$OC . C_6H_5$ — $C . C_6H_5$
H CH_2 → CH
CO — CO
NH — NH

Ma, d'altra parte, un contegno analogo a questo della benzoilacetil-anilide fu trovato da Palazzo e Tamburini nel derivato N-benzoilacetilico dell'α-ammino-piridina, e per ciò, alla stregua delle analogie segnalate, si può prevedere che anche la N-fenacil-α-ammino-piridina si lasci disidratare in modo analogo alla fenacil-anilide, per fornire il derivato fenilico di un pirido-pirrolo:

$C . C_6H_5$
CH
N NH

Ci proponiamo dunque di fare tale esperienza appena avremo una sufficiente quantità di ammina; e se anche in tal caso si troverà sussistere l'analogia con le ammine aromatiche, anche questo genere di sintesi potrà essere notevolmente esteso, sia impiegandosi altri derivati dell'ammina piridica, p. es. la desil-α-ammino-piridina, il prodotto di reazione dell'ammina α con l'acido β-bromo-levulinico, ecc., sia applicandosi le medesime reazioni alle altre ammino-piridine isomere.

ESPERIENZE.

1. *Preparazione della β-ammino-piridina.* — Questa ammina fu ottenuta la prima volta da Poliak [1], applicando la reazione di Hofmann all'ammide dell'acido nicotico, la quale si ottiene facilmente dall'etere etilico di quest'acido per azione di ammoniaca. Nondimeno, poichè l'acido nicotico deve ottenersi per via pirogenica dall'acido

[1] Monatshefte, *16*, 55 (1895).

chinolinico ([1]), e quest'ultimo va, a sua volta, preparato per ossidazione dell'indaco di alizarina con acido nitrico ([2]), così, in complesso, la preparazione della β-ammino-piridina per questa via costituisce un processo alquanto lungo.

Noi abbiamo per ciò preferito ottenerla, secondo Gabriel e Colman ([3]), per distillazione secca (su ossido di calcio) dell'acido β-ammino-piridin-γ-carbonico; quest'acido infatti si ottiene abbastanza facilmente applicando la reazione di Hofmann all'immide cincomeronica, la quale si prepara, com'è noto, per semplice distillazione secca del cincomeronato d'ammonio. In questo secondo modo di giungere alla β-ammino-piridina è tuttavia incomoda la preparazione dell'acido cincomeronico dalla chinina richiedendosi infatti per tale ossidazione una bollitura molto prolungata con acido nitrico (cinque giorni per cinquanta grammi di alcaloide) ([4]).

Il rendimento in β-ammino-piridina da noi avuto attraverso i passaggi suindicati è stato in media di grammi 1,6 di prodotto grezzo da grammi 100 di chinina. Dal prodotto grezzo, sempre inquinato da acqua ammoniaca, e da una parte catramosa, e sempre di colore giallo-brunastro, abbiamo avuto poi l'ammina sufficientemente pura per il nostro scopo distillandolo e raccogliendo le porzioni bollenti fra 240° e 260° ([5]).

2. *Reazione con l'etere acetacetico.* — Per questa reazione abbiamo adottato senz'altro il modo di operare descritto da Palazzo e Tamburini per la reazione con l'α-ammino-piridina, e l'abbiamo trovato tanto adatto, che, pur lavorando con una quantità anche minore di base, ci è stato possibile sin dal primo saggio isolare l'acil-derivato, malgrado che il liquido di reazione, per il suo aspetto viscoso, non invitasse alla ricerca. Abbiamo scaldato per un'ora e mezza, in tubo chiuso, a 115-120°, gr. 1. di ammina con gr. 2,1 (1 mol.) di etere acetacetico, ed abbiamo indi solificato il liquido lasciandolo per qualche tempo sopra un miscuglio di ghiaccio e sale. La massa densa così formata, di colore giallo-ambra scuro, e dall'aspetto vi-

([1]) L'ossidazione di β-piridin-derivati con permanganato potassico sarebbe un processo ancora più lungo e incomodo.

([2]) Annalen. *276*, 33 (1893); *288*, 254 (1895).

([3]) Berichte, *30*. II. 1328 (1897).

([4]) Cfr. Weidel e Schmidt, Berichte, *12*. 1146 (1879).

([5]) La β-ammino-piridina pura bolle a 251°.

scoso di vernice, veniva poi distesa su lastra d'argilla, e lasciata così in essicatore finchè non venisse assorbita la massima parte dell'olio commisto al prodotto solido di reazione. Dopo 2-3 cristallizzazioni dal benzolo, il prodotto fonde nettamente a 134-135°, pure rammollendosi pochi gradi prima. Il rendimento medio è stato di gr. 0,56 di prodotto grezzo da gr. 1,5 di ammina (19 % del teorico).

Gr. 0,1762 di sostanza diedero cmc. 25,0 di N a 21° e a 754 mm.

Calcolato per $(C_5H_4N)NH . CO . CH = C(OH) . CH_3$: N % 15,73.

Trovato: N % 16,01.

Questo derivato acetacetilico della β-ammino-piridina mostra, come il prodotto isomero ottenuto dall'α-ammino-piridina, un contegno amfotero: scarsamente solubile in acqua fredda, vi si scioglie tosto per aggiunta, indifferentemente, di un acido minerale o di un alcali. E come derivato dell'etere ossi-crotonico dà poi, analogamente (in soluzione acquosa-alcoolica), un precipitato verdastro con acetato ramico lievemente ammoniacale, e un'intensa colorazione rosso-violetta con cloruro ferrico.

3. *Reazione con l'etere benzoil-acetico.* — Questa reazione procede in modo ancora più favorevole della precedente, ottenendosene l'acil-derivato con rendimento migliore (48 % del teorico) ed in stato più facilmente depurabile. Gr. 1,4 di β-ammino-piridina furono scaldati per un'ora e mezza, in tubo chiuso, con la quantità equivalente di etere benzoil-acetico, ed il liquido di reazione venne poscia mantenuto qualche tempo su ghiaccio e sale. Si formò così una massa compatta, untuosa, di colore giallo-arancio, la quale, ancora fredda, venne distesa in strato sottile sopra lastra d'argilla. Dopo conveniente riposo, la massima parte dell'olio aderente venne assorbita, e si ottenne per ciò un prodotto quasi bianco, che, dopo 2 cristallizzazioni (la prima dal benzolo, la seconda da un miscuglio di benzolo ed etere petrolico), fondeva nettamente a 100-101° (rammollendosi pochi gradi prima, a 96°), e dava all'analisi i numeri richiesti dalla teoria.

Gr. 0,1753 di sostanza diedero cmc. 18,2 di N a 21° e a 758 mm.

Calcolato per $(C_5H_4N)NH . CO . CH : C(OH) . C_6H_5$: N % 11,66.

Trovato: N % 11,73.

La benzoilacetil-β-ammino-piridina, per i caratteri di solubilità e per il suo contegno amfotero, è del tutto simile al derivato acetacetilico; a somiglianza di questo e del corrispondente derivato dell'α-ammino-piridina, fornisce con acetato ramico un sale verdastro in-

solubile, e con cloruro ferrico un sale solubile di colore rosso-violetto molto intenso.

Fenacil-α-ammino-piridina. — L'α-ammino-piridina fu da noi preparata con lo stesso metodo di Philips [1], dall'acido chinolinico, già seguito da Palazzo e Tamburini; epperò dobbiamo anche ora esprimere vivi ringraziamenti alla spettabile Fabbrica badense di anilina e soda, che, per gentile intercessione del sig. prof. Peratoner, ci fornì gratuitamente alquanto « Alizarin-indig-blau » di qualità propriamente non commerciale, e specialmente adatta, per lo scarso contenuto di sostanze minerali, alla preparazione dell'acido chinolinico.

La reazione dell'α-ammino-piridina col bromuro di fenacile è molto energica, quasi violenta, quando si esegua in assenza di solventi, aggiungendo cioè il bromo-chetone solido all'ammina surfusa; e perciò abbiamo creduto conveniente operare in presenza di alcool, mettendoci nelle condizioni descritte da Bischler [2] per la preparazione della fenacil-anilide. Gr. 2 di ammina furono sciolti in 8 cmc. di alcool assoluto, e la soluzione venne aggiunta di gr. 2,1 di bromuro di fenacile ($^1/_2$ mol.), il quale si sciolse con raffreddamento. Dopo 10 minuti circa, la temperatura del liquido si elevò in modo notevole, ma ciononostante, per raffreddamento, non si separò alcun prodotto. Dopo riposo di 2 ore, la soluzione venne lasciata evaporare all'aria, ed il residuo solido, di colore verdognolo, e che odorava appena di bromo-acetofenone, fu ripreso con 25 cmc. di un miscuglio a parti uguali di alcool e acqua. Passò così in soluzione tutto il bromidrato di α-ammino-piridina, e rimase indietro una sostanza bianca, la quale, dopo lavaggio alla pompa con poca acqua ed essiccamento sopra acido solforico, fondeva bene a 134°. Rendimento, gr. 1,15 = 51 % del teorico [3].

Cristallizzando tale prodotto una semplice volta da miscuglio di benzolo (1 p.) e benzina del petrolio (3 p.), lo ottenemmo in magnifici aghi bianchi, setacei, nettamente fusibili a 135°.

Gr. 0,2082 di sostanza diedero cmc. 25 di N a 21° e a 754 mm.

Calcolato per $(C_5H_4N)NH \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, C_6H_5$: N % 13,20.

Trovato: N % 13,55.

[1] Annalen. 288, 253 (1895): vedi anche Palazzo e Tamburini, l. c.

[2] Berichte, 25, 2860 (1892).

[3] Questo computo è riferito solamente a metà dell'ammina impiegata, giacchè una parte dell'ammina rimane infatti allo stato di bromidrato, e può ricuperarsi.

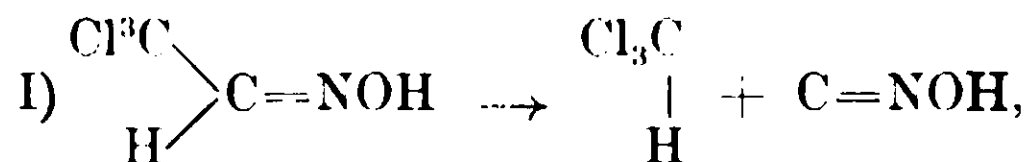
Sulla stereo-isomeria della tricloro-acetaldossima.

Nota di F. CARLO PALAZZO.

(Giunta il 4 dicembre 1912).

In connessione con alcune mie ricerche sopra una serie di sostanze azotate ad un atomo di carbonio che, dissociandosi, forniscono acido fulminico [1], fui indotto alcuni anni or sono a studiarne qualcuna appartenente invece alla serie dell'*etano*, dalla cui dissociazione, analogamente come dai derivati suddetti del metano, si sarebbe potuto pure aspettare acido fulminico. E da questo punto di vista esaminai anzitutto l'acido ossal-monoidrossammico, da me (in collaborazione con Oliveri-Mandalà) per la prima volta isolato e descritto allo stato di purezza [2].

Il tentativo rimase infruttuoso, epperò rivolsi allora l'attenzione alla tricloro-acetaldossima. Per questo prodotto, ottenuto da Victor Meyer sin dal 1891 [3], si sarebbe potuto infatti prevedere, per analogia col contegno del cloralio, una dissociazione secondo il seguente schema:

$$\text{I)}\quad \begin{matrix} Cl^3C \\ H \end{matrix}\!\!>C{=}NOH \longrightarrow \begin{matrix} Cl_3C \\ | \\ H \end{matrix} + C{=}NOH,$$

dissociazione, la quale appariva ancora più probabile in considerazione di un fatto già osservato dallo stesso Meyer, e da lui non interamente chiarito: il *contegno della cloral-ossima rapporto agli alcali.*

In questa reazione — la quale è talvolta così violenta da assumere il carattere di vera e propria esplosione — non si forma, è vero, cloroformio, come esigerebbe il superiore schema (o se ne forma solo traccia), ed il cloro viene eliminato in modo assai più semplice, sotto forma, cioè, di cloruro alcalino; tuttavia, mentre dall'ossima si ottiene la quantità teoretica di acido cloridrico (3 mol.), i due restanti prodotti di scissione riscontrati dal Meyer, cioè, l'anidride carbonica e l'acido prussico, corrispondono per la loro quan-

(1) R. A. L., *16*, I, 545 (1907); Atti del Congresso dei Naturalisti e Medici tedeschi tenuto in Colonia nel 1908, pag. 95; Gazz. *39*, II, 249 (1909).

(2) Atti del VII Congresso internazionale di Chimica applicata. Sezione IV A, 1, pag. 247 (1909).

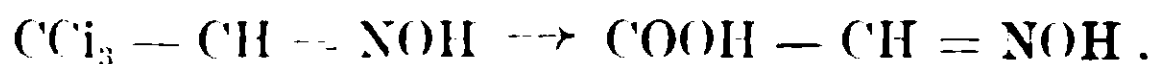
(3) Annalen, *264*, 118.

tità solamente al 50 % circa del carbonio e, rispettivamente, dell'azoto. Per una metà del carbonio e dell' azoto della cloral-ossima rinaneva dunque oscura la sorte nella scissione con gli alcali, tanto più che la ricerca dell'acido cianico era riuscita al Meyer del tutto negativa.

Io stesso, insieme con Fazio ([1]), interessandomi a questo notevole *deficit* di carbonio e di azoto, volli ricercare l'acido cianico con la squisita reazione di E. A. Schneider all'acetato di cobalto, ed ebbi a convincermi che nella scissione in parola non si formano nemmeno tracce di acido cianico, Epperò questo fatto iuduceva a supporre che il prodotto HCNO, sospettato dal Meyer, potesse essere, invece che l'acido isocianico, o il formonitril-ossido, secondo uno schema già reso verosimile da Palazzo e Fazio, o addirittura l'acido fulminico, secondo lo schema sopra riferito.

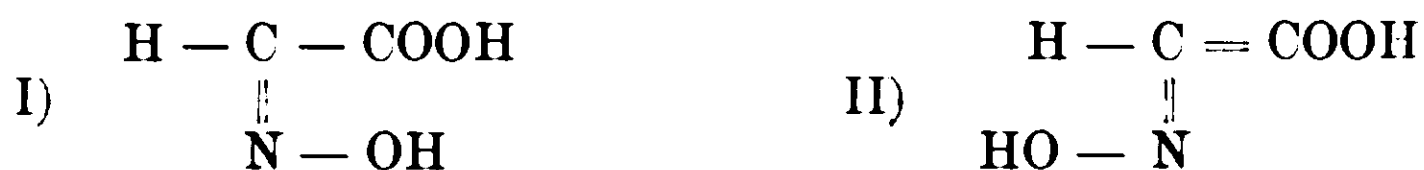
Poichè, da uno studio preliminare della reazione con gli alcali, avevo potuto facilmente dedurre che non una sola ma parecchie reazioni hanno luogo simultaneamerte, o si seguono a breve distanza, cosi poteva ammettersi la formazione di quantità notevole di acido fulminico, non ostante che la quantità di cloroformio, che dovrebbe formarsi secondo I), fosse molto piccola, e quasi insignificante. In verità, avendo sperimentato col dott. Egidi l'azione dell'acqua, la quale, pur decorrendo con minore rapidità, corrisponde nei suoi risultati abbastanza da vicino a quella degli alcali, potei isolare, benchè con rendimento scarso, un sale ramico il cui contenuto di metallo era molto vicino al calcolato per $(CNO)_2Cu$; epperò sarebbe parsa confermata la primitiva supposizione. Un attento esame di quel sale dimostrò, invece, che esso ha tutt'altra nature, e ci spiegò d'un tratto il contegno della cloral-ossima rispetto agli alcali, a prima giunta enigmatico.

L'azione degli alcali consiste fondamentalmente nell'idrolisi del gruppo $-CCl_3$ in $-COOH$, e per conseguenza nella trasformazione della cloral-ossima in acido ossimmido-acetico:

$$CCl_3 - CH = NOH \rightarrow COOH - CH = NOH .$$

Tuttavia, mentre la composizione del sale di rame isolato da me e Egidi (tanto nella reazione con l'acqua, quanto in quella con gli

([1]) Atti del VII Congresso internazionale di Chimica applicata. Sezione IV A. 1, pag. 244 (1909).

alcali) corrisponde effettivamente a quella di un ossimido-acetato ramico, il prodotto acido che si ricava dal detto sale non è identico all'acido ossimmido-acetico finora noto. A questo riguardo devesi però osservare che l'acido ossimmido-acetico è anche ossima, cosicchè possono prevedersi per esso due stereo-isomeri:

I)
```
H — C — COOH
    ‖
    N — OH
```
Acido *anti*-aldossim-*sin*-carbonico

II)
```
     H — C = COOH
         ‖
    HO — N
```
Acido *sin*-aldossim-*anti*-carbonico

Di essi, finora, se ne conosce uno solo, che deve considerarsi costituito secondo la formula I); tale configurazione sterica, benchè non determinata in modo diretto, risulta difatti in modo sicuro dal valore della costante di conducibitità elettrica (1). I tentativi di Cramer (2), diretti alla scoperta dell'acido stereo-isomero (formula II), rimasero infruttuosi. Ora, come sarà più minutamente indicato nella Nota seguente a questa, il prodotto acido da me e Egidi ottenuto per trattamento del sale ramico con acido solforico e successive estrazioni con etere, pur non essendo identico all'acido ossimmido-acetico finora noto, ne presenta molti caratteri, ed è senza dubbio da considerarsi come una *miscela dei due acidi stereo-isomeri.*

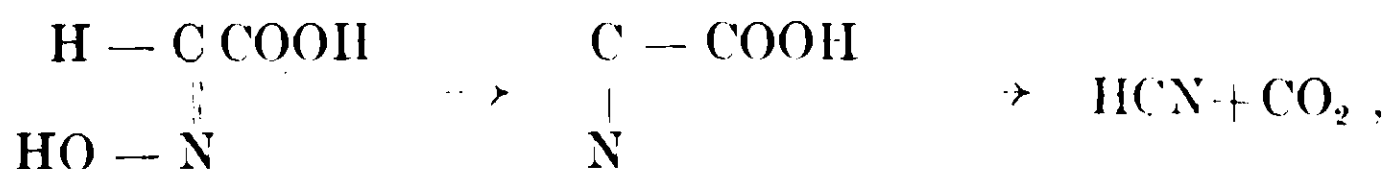
Epperò, mentre la scissione della cloral-ossima perde l'importanza da me attribuitavi in principio, come probabile sorgente di acido fulminico, offre d'altronde una notevole importanza per la stereo-isomeria di quella ossima.

Il risultato avuto da Meyer nella scissione alcalina della sua cloral-ossima devesi infatti interpretare in questo senso: che, cioè, *la cloral-ossima sciropposa non è una sostanza unica, ma costituisce invece un miscuglio delle due forme stereo-isomere teoricamente prevedibili.*

Stabilito che la prima alterazione subita dalla cloral-ossima, a contatto con gli alcali, consiste nella *totale* idrolisi del gruppo — CCl_3, come lo mostra l'eliminazione *quantitativa* di acido cloridrico (3 mol.), è chiaro che dalla reazione *con l'acqua* debba comunque ricavarsi un prodotto dalla composizione di acido ossimmido-acetico, laddove, nella scissione *con gli alcali*, è invece da supporsi che una delle due

(1) Zeitschrift f. phys. Ch., *10*, 6 (1892).
(2) Berichte, *25*, 715 (1892).

forme di detto acido venga profondamente decomposta. Per la modificazione II) dell'acido ossimmido-acetico, la quale costituisce una *sin*-aldossima, è infatti da prevedersi, come per molte *sin*-aldossime, una facile disidratazione, da parte degli alcali, nel nitrile corrispondente: e poichè il nitrile, in questo caso particolare, è l'acido cianocarbonico, instabile, così è anche chiaro che un acido ossimmido-acetico della configurazione II) può venire dagli alcali completamente demolito in acqua, anidride carbonica, e acido prussico:

$$\begin{array}{c} H-C\,COOH \\ \| \\ HO-N \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C-COOH \\ | \\ N \end{array} \rightarrow HCN+CO_2\,,$$

vale a dire, nei prodotti che Meyer ebbe effettivamente a riscontrare. Questi due prodotti non possono d'altronde riscontrarsi nella quantità teoricamente prevista, se la cloral-ossima di partenza non è la pura forma *sin*, ma costituisce un miscuglio di due stereo-isomeri; in tal caso, uno degli acidi ossimmido-acetici che provengono dall'idrolisi di essa è l'acido *anti*-aldossim-*sin*-carbonico, notoriamente stabile rispetto agli alcali [1]: e perciò nelle determinazioni quantitative del Meyer, messe in raffronto con i risultati avuti da me e Egidi, non si ha solo un indizio della coesistenza di due forme isomere, ma senz'altro una misura delle quantità relative in cui la cloral-ossima sciropposa contiene i due isomeri.

A questa conclusione si può del resto pervenire, con altrettanta sicurezza, anche discutendo alcune osservazioni fatte dal Meyer relativamente al punto di fusione dalla cloral-ossima, ed alle quali quel valentissimo sperimentatore non diede tuttavia la giusta importanza. Rispetto alla sua cloral-ossima, il Meyer si esprime testualmente in questi termini: « Il prodotto di reazione si separa come olio incoloro, « il quale, per ripetuto lavaggio con acqua, diviene abbastanza puro « da fornire all'analisi risultati esatti. Completamente pura si ottiene « poi l'ossima lasciando solidificare l'olio in acqua ghiacciata, e spre- « mendo la sostanza congelata fra carta da filtro. A cagione della « grande tendenza a surfondersi, la sostanza si lascia difficilmente « cristallizzare, giacchè, per evaporazione del solvente, si separa per « lo più allo stato sciropposo; tuttavia, la sua tendenza a cristalliz-

(1) Cfr. Cramer, loc. cit.; Hantzsch e Wild, Annalen, 289, 295 (1896).

« zare è grandissima. Solidificando, lo sciroppo si converte per lo
« più in grandi prismi duri. La cloral-ossima si scioglie facilmente
« in alcool ed in etere, non in acqua, e fonde a 39-40° ».

Come subito mostrerò, già queste proprietà fisiche della cloral-ossima di Meyer fanno di essa un composto interessante dal punto di vista della stereo-isomeria. A questo proposito va anzitutto rilevato, che Hantzsch, avendo studiato l'azione dell'idrossilammina sul cloralio nell'intento di ricavare delle cloral-ossime stereoisomere (¹), fu indotto a considerare la cloral-ossima di V. Meyer come « l'unico stereo-isomero capace di esistere ». Egli afferma che « per lo meno tutti i tentativi di trasposizione condussero sempre ad una sola e medesima ossima », e che è dunque « per lo meno molto improbabile che la tricloro-acetaldossima esista in due stereo-isomeri ». Ma questa veduta dello Hantzsch perde evidentemente ogni valore, quando si abbia riguardo ai risultati ottenuti due anni dopo da Dunstan e e Dymond con l'acetaldossima e la propion-aldossima (²). Difatti, ponendo in rapporto la proprietà della cloral-ossima di esistere, a temperatura ordinaria, in due modificazioni ugualmente pure, una solida e una liquida, con le osservazioni di Dunstan e Dymond sulle altre aldossime alifatiche, si mostra subito fra queste e la cloral-ossima tanta analogia da fare immaginare anche per le due modificazioni di questa ultima una relazione di stereoisomeria.

L'acetaldossima e la propion-aldossima erano state dapprima descritte come sostanze liquide, e solo nel 1894 Dunstan e Dymond riuscirono a separarne delle modificazioni con punto di fusione più alto, vale a dire, solide a temperatura ordinaria. La difficoltà di ottene tali modificazioni — la quale è specialmente notevole per la propion-aldossima — non risiede solo nel fatto che il loro punto di di fusione è relativamente basso, bensì ancora, e forse in modo principale, nella loro facile trasformabilità nelle modificazioni stereoisomere liquide. Se, dunque, anche per la cloral-ossima solida si fosse potuto determinare un punto di fusione più alto di quello indicato da Meyer, sarebbe subito apparsa ancora più stretta l'analogia della cloral-ossima con le ossime dell'acetaldeide e della propionaldeide.

Ora rispetto al punto di fusione della cloral-ossima già Meyer

(¹) Berichte, 25, 701 (1892).
(²) Journ. Chem. Soc., *65*, 206 (1894).

ebbe ad esprimere il parere che esso fosse in realtà più alto di quello 39-40°, da lui trovato, trattandosi di una sostanza che non poteva propriamente venir cristallizzata ([1]). Tale sospetto io ho potuto ulteriormente avvalorare con la considerazione che segue. Per azione dell'idrossilammina sul bromalio, io preparai infatti una bromal-ossima, la quale si lascia benissimo cristallizzare dall'etere, e fonde allora, nettamente, a 115°. Con la conoscenza esatta di questo punto di fusione, viene limitato un certo intervallo di temperatura nel quale deve indubbiamente giacere il punto di fusione di una corrispondente cloral-ossima. Considerando invero, che l'acetaldossima solida a temperatura ordinaria fonde a 46°,5, e che la sostituzione di 3 atomi di bromo nel metile porta il punto di fusione a 115°, è ovvio prevedere, per una cloral-ossima di costituzione analoga, un punto di fusione intermedio fra 46°,5- e 115°; a un dipresso come, nella serie stessa dell'etano, l'acido tricloro-acetico mostra un punto di fusione (80°) pressochè equidistante da quello dell'acido acetico (17°) e da quello dell'acido tribromo-acetico (135°).

Di fronte a simile previsione non potrebbe non giudicarsi assolutamente anormale il contegno della cloral-ossima di Meyer, fusibile già a 39-40°; vero è, che un prodotto non cristallizzato da solventi, ma ottenuto solo per congelamento parziale del prodotto liquido, non può essere esente di questo liquido; ma poichè l'ossima liquida, all'analisi, dà i numeri richiesti dalla teoria, il liquido in questione dovrebbe intendersi costituito dallo stesso prodotto semplicemente soprafuso, e allora non si comprenderebbe in qual modo una piccola quantità di esso, ancora aderente ai cristalli (dato pure che si possa ammettere l'esistenza di un tale liquido a contatto col solido), riesca ad alterare il loro punto di fusione. Difatti, io ed Egidi trovammo un punto di fusione tanto più elevato (fino ad un massimo di 56°), quanto meno impregnata di liquido dovevamo ritenere l'ossima solida. Questa dipendenza, posta fuori ogni dubbio, del punto di fusione dell'ossima solida dalla presenza di quantità più o meno piccola del prodotto liquido, non si può invero interpretare altrimenti che considerando tale liquido non come la stessa ossima soprafusa, bensì come un prodotto diverso, e naturalmente come un

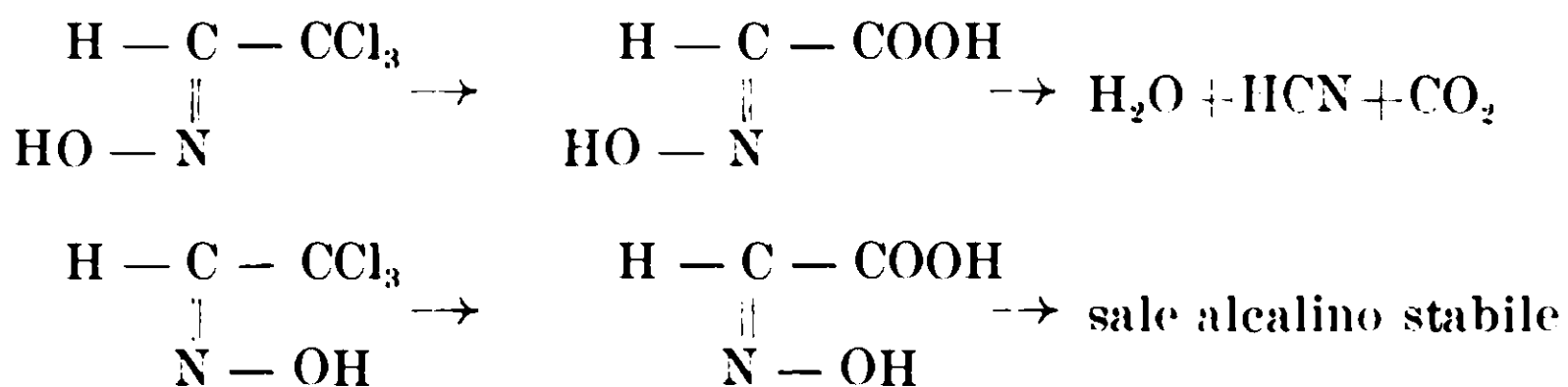
([1]) « Da der Körper nicht eigentlich umkrystallisirt werden konnte, ist es möglich, dass der wahre Schmelzpunkt noch etwas höher liegt », loc. cit., pag. 120.

isomero, dai momento che l'analisi del liquido conduce del pari alla formola di cloral-ossima.

Del resto, è ancora da notarsi un particolare, pure osservato da me e Egidi, il quale esclude che la cloral-ossima sciropposa sia la la modificazione solida semplicemente allo stato di surfusione. Noi abbiamo distillato frazionatamente la cloral-ossima sciropposa, ed in tale operazione (che, alla pressione di 20-30 millimetri, si effettua senza che l'ossima si decomponga) abbiamo constatato che le prime porzioni rimangono liquide, mentre le ultime, non appena raccolte, solidificano in grossi cristalli. Ora, se proprio le porzioni che bollono a temperatura più alta solidificano tosto, spontaneamente, è certo da escludersi che lo stato liquido delle frazioni passate a temperature più basse sia dipendente da soprafusione della sostanza solida.

Concludendo: la cloral-ossima sciropposa del Meyer non è una sostanza unica, ma un miscuglio di due stereo-isomeri; e la sua decomposizione con gli alcali va interpretata secondo il seguente schema:

$$\begin{matrix} H - C - CCl_3 \\ \| \\ HO - N \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H - C - COOH \\ \| \\ HO - N \end{matrix} \rightarrow H_2O + HCN + CO_2$$

$$\begin{matrix} H - C - CCl_3 \\ \| \\ N - OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H - C - COOH \\ \| \\ N - OH \end{matrix} \rightarrow \text{sale alcalino stabile}$$

Sul contegno della cloral-ossima rispetto all' acqua e agli alcali.

Nota di F. CARLO PALAZZO e V. EGIDI.

(Giunta il 4 dicembre 1912).

I risultati più notevoli di questa ricerca sono stati riassunti da Palazzo nella precedente Nota, ed in essa è stato già concluso che il prodotto da noi studiato deve considerarsi come un miscuglio dei due stereo-isomeri previsti dalla teoria. Nella presente Nota ci limitiamo per ciò a descrivere senz'altro le esperienze, aggiungendo solo qualche particolare che per ragione di brevità è stato omesso nel riassunto testè citato.

1. *Preparazione della cloral-ossima.*

L'ossima del cloralio è stata ottenuta per la prima volta da V. Meyer nel 1891 (1) e nella preparazione di essa occorre attenersi ad una condizione che, secondo Meyer, è di sostanziale importanza: occorre, cioè, operare in soluzione concentratissima, usando inoltre l'idrossilammina sotto forma di cloridrato, e in forte eccesso rispetto all'idrato di cloralio. Difatti, allorchè si opera invece con idrossilammina libera e in soluzione acquosa non molto concentrata, l'azione di questo reattivo non si limita al solo gruppo aldeidico, ma si estende anche al gruppo — CCl_3, cosicchè si ottiene invece una monocloro-gliossima (2).

In questa seconda reazione si elimina naturalmente acido cloridrico, e per ciò si comprende che ad essa può opporsi un argine introducendo nel campo della reazione un eccesso di cloridrato d'idrossilammina. Ma, d'altronde, poichè tale eccesso è destinato soltanto ad esercitare un'azione di massa, tendente, cioè, a restringere nel maggior grado possibile la sostituzione del cloro col residuo ossimmidico, così è anche ovvio che in luogo del sale suddetto d'idrossilammina potrebbe adoperarsi con lo stesso risultato anche un cloruro metallico molto solubile. Ed infatti noi abbiamo per lo più preparato la cloral-ossima di Meyer sostituendo all'eccesso di cloridrato d'idrossilammina (3 molecole sopra una di cloralio-idrato) del cloruro di calcio.

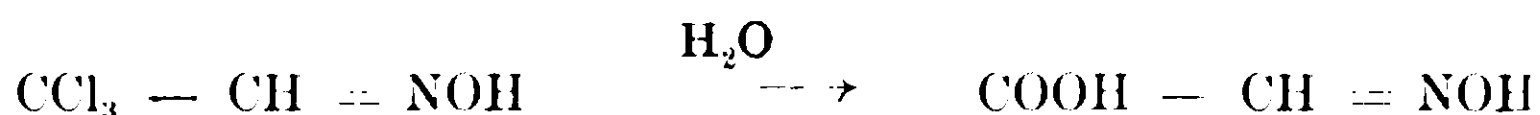
In 40 cmc. d'acqua si sciolgono a caldo gr. 15 di cloridrato d'idrossilammina (1 mol.) e gr. 48 di cloruro di calcio cristallizzato (2 mol.); si aggiungono quindi gr. 36 di idrato di cloralio in polvere (1 mol.), e si riscalda qualche minuto a 50-60°. L'ossima si forma ben tosto, ma prima di separarla, in imbuto a rubinetto, è bene aspettare che il liquido sovrastante divenga limpido. A differenza del prodotto di Meyer, il quale, preparato secondo le indicazioni di lui è puro per analisi, la cloral-ossima ottenuta nel modo suddetto trascina per lo più un po' d'acqua; tuttavia, per le nostre esperienze questo fatto non aveva alcuna importanza, giacchè noi depuravamo ulteriormente il prodotto grezzo.

(1) Annalen, 264. 118.
(2) cfr. Nägeli. Berichte, 9, 499 (1886).

A questo fine noi non ci siamo limitati, come indica Meyer, a raffreddare l' ossima sciropposa con acqua ghiacciata, e a spremere fra carta da filtro i cristalli che in tal modo si separano; abbiamo invece trattato con etere il prodotto grezzo, e la soluzione eterea, separata in imbuto a rubinetto da una piccola quantità d' acqua che rimane indietro, abbiamo ben disseccato per lungo contatto con molto solfato sodico anidro. Distillando allora il solvente, a pressione ridotta, si ottiene come residuo un prodotto sciropposo, incoloro, che nei suoi caratteri corrisponde perfettamente all' ossima di Meyer.

2. *Azione dell' acqua sulla cloral-ossima sciropposa.*

Allo siudio di questa reazione fummo indotti dal fatto, che, nella scissione alcalina della clorai ossima sciropposa, il cloro, secondo l' esperienza di V. Meyer, si elimina quantitativamente in forma di cloruro, mentre la sorte del carbonio e dell' azoto non è chiarita per intero dalla sola formazione di anidride carbonica e di acido cianidrico. E per ciò, nel caso che la reazione con l' acqua si limitasse soltanto all' idrolisi del gruppo — CCl_3 nel senso dello schema:

$$CCl_3 - CH = NOH \xrightarrow{H_2O} COOH - CH = NOH$$

il risultato avuto da Meyer nella scissione alcalina dell' ossima si sarebbe potuto subito chiarire appunto in base a tale idrolisi. L' esperienza confermò pienamente la nostra previsione. Difatti, allorchè l' acqua si fa reagire a temperatura ordinaria, l' anidride carbonica e l' acido prussico si formano solo in quantità sparuta, cosicchè non può parlarsi di una scissione dell' ossima, ma, sostanzialmente, si verifica solo una trasformazione del gruppo — CCl_3 in carbossile, — trasformazione del tutto analoga a quella osservata recentemente da Kling [1] sul semicarbazone del cloralio.

Se si opera con l' acqua a diluizione molto forte, l' acido cloridrico si elimina molto rapidamente ed in misura pressochè teorica. Tuttavia, poichè riconoscemmo ben presto che il modo più opportuno di isolare il prodotto carbossilico era quello di precipitarlo sotto forma di sale di rame, non però del tutto insolubile, così in pratica non abbiamo potuto adottare diluizioni troppo grandi.

Numerosi saggi preliminari ci mostrarono che il migliore risul-

[1] Bulletin, V-VI, 412 1909; Zentralblatt, 1911, II, 1785.

tato (dal punto di vista dell' isolamento degli acidi ossimmido-acetici) si ottiene trattando la cloral-ossima sciropposa con un peso decuplo di acqua. Dibattendo tale miscuglio, a mano o in agitatore, l' ossima entra rapidamente in soluzione, ed il liquido assume tosto reazione acida.

L' acidità del liquido cresce poi con l' andar del tempo, raggiungendo un massimo dopo 4-5 giorni. Questo massimo è relativo, beninteso, alla concentrazione adottata, e, conformemente alla legge dell' azione di massa, può venire in vario modo oltrepassato: sia, diminuendo, per ulteriore aggiunta di acqua, la concentrazione dei joni H· che si formano nell' idrolisi del gruppo — CCl_3, sia, eliminandoli addirittura per neutralizzazione del liquido con alcali. In quest' ultimo caso, quando, cioè, in una stessa giornata, più e più volte si neutralizza il liquido ritornato acido, l' idrolisi del gruppo — CCl_3 procede molto più spedita, e in pochi giorni l' eliminazione di acido cloridrico è quantitativamente molto vicina a ciò che esige la teoria; laddove, nelle condizioni accennate in principio, l' acidità massima, secondo apposite determinazioni, per lo più corrisponde solo ad una quarta parte di quella che si calcola per la completa idrolisi del gruppo — CCl_3. Ciononostante, per le nostre esperienze, nelle quali si voleva da un canto escludere affatto gli alcali, e dall' altro non diluire eccessivamente, data la solubilità del sale di rame, abbiamo adottato fra la cloral-ossima e l' acqua soltanto il rapporto 1-10. Il fatto, che in queste condizioni il massimo di acidità conseguito è molto lontano da ciò che esige la teoria, non dipende (o almeno, non in grado notevole), da un' idrolisi parziale del gruppo —CCl^3 nel senso dello schema:

$$-CCl_3 \longrightarrow CCl_2(OH) \longrightarrow CCl(OH)_2,$$

bensì da ciò, che, in una porzione di cloral-ossima tale idrolisi è completa, e sopra un' altra porzione non si verifica punto. Difatti, dal liquido acquoso, che, per una data diluizione, abbia già raggiunto il massimo di acidità, si può sempre ricuperare, per estrazione con etere, una quantità più o meno notevole di cloral-ossima inalterata, mentre la simultanea presenza di un acido carbossilico mostra che un' altra porzione di cloral-ossima ha invece subito completa idrolisi del gruppo —CCl^3.

Dopo riposo di 4-5 giorni, i liquidi acidi provenienti dal tratta-

mento suindicato venivano aggiunti di un eccesso di soluzione di acetato ramico; essi assumevano così un color verde scuro intenso (in gran parte dovuto alla presenza di molto cloruro ramico indissociato), e lasciavano precipitare piccola quantità di un prodotto anche esso di un colore verde scuro. Questo prodotto — che, per la sua natura un po' gelatinosa, si filtra solo con difficoltà — dopo abbondante lavaggio con acqua veniva ulteriormente depurato sciogliendosi in acido solforico (normale) e precipitandosi la soluzione solforica (filtrata) con un volume d' alcali equivalente all' acido impiegato. Che questo processo rappresentasse veramente una depurazione, risultava dal fatto, che, nel trattamento dei prodotto grezzo con l' acido solforico, rimaneva sempre indietro una piccola quantità di sostanza bianco-giallastra, amorfa, gelatinosa.

Il prodotto da noi ottenuto, applicando per due volte consecutive il processo testè accennato, venne infine lavato, successivamente, con acqua, alcool, etere, e disseccato nel vuoto su acido solforico, fino a peso costante. Esso non conteneva cloro, e, analizzato, diede i seguenti risultati:

1) Gr. 0,3488 di sostanza, dopo completa idrolisi con acido nitrico e calcinazione del residuo fino a peso costante, fornirono gr. 0,1862 di ossido di rame, corrispondenti a gr. 0,149 di rame metallico.

2) Sostanza gr. 0,2795; CuO gr. 0,146 = gr. 0,1166 di Cu.

3) Sostanza gr. 0,3866; CuO gr. 0,2036 = gr. 0,1626 di Cu.

4) Gr. 0,1418 di sostanza fornirono cmc. 12,25 di azoto, misurati a 20° e a 763 mm.

Cu °/₀ trovato	42,7	41,8	42,05	(media 42,18)
N °/₀ trovato	—	—	—	9,29

La composizione del prodotto da noi analizzato corrisponde dunque, esattamente, a quella di ossimmido-acetato ramico, per la quale si calcola infatti, su cento parti:

Cu	42,23
N	9,29

Non rimaneva dunque che da identificare l' acido o gli acidi corrispondenti a questo sale, da assodare, cioè, se si trattasse dell' acido ossimmido-acetico finora noto, fusibile a 138°, o dello stereoisomero non ancora conosciuto, o infine, eventualmente, di un miscuglio di entrambi questi acidi. Tale còmpito non è stato molto

semplice; e la prima difficoltà da noi incontrata risiedeva nel fatto che il nostro sale di rame era sostanzialmente diverso da quello accennato da Hantzsch e Wild ([1]) per l'acido ossimmido-acetico fusibile a 138°; cosicchè, a prima vista, avuto riguardo ai risultati analitici, lo si sarebbe dovuto piuttosto ritenere come il sale di rame dell'acido stereoisomero non ancora conosciuto.

Allo scopo di chiarire questo punto noi credemmo perciò opportuno studiare più da vicino l'acido ossimmido-acetico fusibile a 138°. Secondo Hantzsch e Wild, trattando quest'acido, in soluzione acquosa non troppo diluita, con acetato ramico, si ottiene un precipitato cristallino; tuttavia, gli autori non dànno di esso alcuna analisi, e non indicano nemmeno il colore del precipitato.

Ora, secondo le esperienze da noi appositamente istituite, l'acido ossimmido-acetico ([2]), fornisce due diversi sali, con contenuto diverso di rame. Allorchè si tratta la soluzione concentrata dell'acido con piccola quantità di acetato ramico, si ottiene un precipitato di colore celeste, che dev'essere il sale indicato da Hantzsch e Wild, presentandosi appunto cristallino, aghiforme; tuttavia, la composizione di questo sale, secondo un'analisi da noi fatta, non corrisponde alla formula di un ossimmido-acetato neutro, sul tipo, ad es., del sale baritico (CH : NO.). (COO.) Ba + 2 aq. descritto dagli stessi Autori, bensì a quella di un sale in cui sia saturato solamente il carbossile, e non il gruppo ossimmidico.

Gr. 0,3882 di sale, semplicemente asciugato all'aria, fornirono gr: 0,1084 di CuO = gr. 0,0866 di Cu.

Su 100 parti:	Trovato	Calcolato per $(CH : NOH - COO)_2Cu + 2$ aq.
Cu	22,30	23,07

Se a questo sale, precipitato nel modo anzidetto, si aggiunge ulteriormente, ma con precauzione, nuovo acetato ramico, esso entra in soluzione, e dal liquido, che ha per ciò assunto un colorito verde scuro, si separa dopo qualche riposo un nuovo sale del colore stesso del liquido, ed il cui aspetto non è più cristallino come quello del sale celeste di partenza. Per questo nuovo sale, verde scuro, noi ab-

([1]) Annalen *289*, 295 (1896).

([2]) Quest'acido fu da noi preparato tanto secondo Wieland, dall'acido gliossilico (Berichte, *43*,3363-1910-p. f. 134-136°), quanto secondò Hantzsch e Wild (l. c.) dall'acido bicloro-acetico e idrossilammina (p. f. 138°).

biamo trovato all'analisi una percentuale di rame molto superiore a quella riscontrata nel sale celeste [1], e non può dunque rimanere dubbio che esso costituisca in sostanza un sale neutro, corrispondente, cioè, nella sua composizione al sale baritico descritto da Hantzsch e Wild; la divergenza del nostro risultato da ciò che esige la teoria è solo da imputarsi alla difficoltà di ottenere questo sale verde del tutto scevro di quello celeste; dappoichè, se per evitare ciò, si eccede anche di poco nella quantità di acetato ramico da aggiungersi al sale celeste, il nuovo sale verde scuro non si precipita. In ogni modo, dal sale verde scuro da noi analizzato si può sempre rimettere in libertà l'acido ossimmido-acetico per trattamento con acido solforico diluito, ed anzi, in tale operazione, quando sia fatta con cautela, si ripassa transitoriamente per il sale celeste che contiene meno rame. L'acido ossimmido-acetico, che si ricava dal liquido solforico mediante ripetute estrazioni con etere, è perfettamente puro, fondendo infatti, come noi trovammo, a 138°.

Ciò premesso, è interessante notare come dal sale di rame che noi ottenemmo per idrolisi della cloral-ossima sciropposa, anch' esso di colore verde scuro e alquanto solubile nella soluzione di acetato ramico, non si ricava in modo analogo l'acido ossimmido-acetico fusibile a 138°. Avendo decomposto il sale con acido solforico diluito, ed estratto la soluzione solforica con etere, in modo analogo come per il sale verde scuro ottenuto dall' acido ossimmido-acetico, noi ottenemmo un prodotto, dalla composizione di acido ossimmido-acetico [2], il quale fondeva tuttavia già a 100°, rammollendosi, per di più, alcuni gradi prima. Avuto riguardo a tutto ciò, devesi dunque escludere che la notevole differenza nei punti di fusione, da noi riscontrata tra l'acido ossimmido-acetico finora noto ed il prodotto acido proveniente dalla cloral-ossima sciropposa dipenda da impurezze intese nel senso ordinario di questa parola. A prima vista si crederebbe, piuttosto, di aver da fare con l'acido ossimmido-acetico stereoisomero di quello noto: ed invero, mentre sotto qualche aspetto

[1] Sostanza gr. 0.5791 ; CuO gr. 0,2700 = gr. 0,2157 di Cu.

Su 100 parti	Trovato	Calcolato per $\begin{matrix} CH : NO \\ COO-Cu \end{matrix}$ (N–Cu legati)
Cu	37,25	42.23

[2] Gr. 0,1664 di sostanza fornirono cmc. 23,9 di azoto, a 25° e a 758 mm
N °/₀ trovato 15,97 calcolato per $C_2H_3O_3N$ 15.73

il prodotto acido ricavato dalla cloral-ossima sciropposa corrisponde esattamente ail' acido ossimmido-acetico noto, in qualche punto del suo contegno se ne differenzia nettamente. Cosi, ad esempio, è affatto coincidente il suo contegno rispetto all' acetato di rame, potendosi ottenere da esso, con le cautele sopracennate, un sale celeste, e, successivamente, un sale verde; ma, d' altra parte, mentre l' acido ossimmido-acetico fusibile a 138°, aggiunto di poche gocce di cloruro ferrico, non dà colorazione sensibile [1], il prodotto acido proveniente dalla cloral-ossima sciropposa, trattato in ugual modo, fornisce *subito* una colorazione *rossa*, fino a *rosso-ciliegia* [2]. E poichè non si poteva a priori escludere che alcune delle proprietè gia note per l' acido ossimmido-acetico fusibile a 138° convenissero anche allo stereoisomero finora non conosciuto, cosi si sarebbe potuto, ripetiamo, pensare a tutta prima che l' acido da noi ottenuto, fusibile a 100°, rappresentasse tale stereoisomero.

Secondo il nostro modo di vedere, invece, il prodotto acido ricavato dalla cloral-ossima sciropposa è da interpretarsi senz' altro come una mescolanza dei due acidi ossimmido-acetici stereoisomeri; e ciò, per due ragioni principalmente: anzitutto, perchè il suo punto di fusione è poco netto, e questo fatto per una sostanza acida ricavata da un sale puro, e che dà essa stessa, all' analisi, risultati esatti non può dipendere da *impurezze* nel senso ordinario della parola;

[1] A questo riguardo deve notarsi, che Hantzsch e Wild (l. c.), riferendosi a tale saggio, parlano invece di una colorazione rossa; ciononostante, ci siamo potuti convincere con ripetute prove sull' acido ossimmido-acetico puro, che tale colorazione si manifesta solo dopo qualche minuto dall' aggiunta del reattivo, e solo quando questo non sia adoperato in quantità troppo piccola. E' perciò ovvio riferire tale reazione cromatica ad un fatto di ossidazione (nel corrispondente acido idrossammico), analogo a quello che Palazzo mise in chiaro per la formaldossima e per parecchi altri suoi omologhi [Cfr. Verhandlungen d. Ges. deut. Naturforscher u. Aerzte 1909, p. 99, Atti del Congresso intern. di Londra 1911; sez. IV a]. Si comprende allora la possibilità, che le due modificazioni stereoisomere di un' ossima, o di un acido ossimico, quale è appunto l' acido ossimmido-acetico. diversifichino fra loro per la rapidità con cui dànno la detta colorazione, potendo essere più o meno spiccata, da uno stereoisomero all' altro, l' attitudine a ossidarsi nel corrispondente acido idrossammico.

[2] Tale differenza non si può imputare ad un inquinamento con acido formidrossammico, eventualmente formato per scissioni secondarie della cloral-ossima, giacchè lo stesso prodotto che si colora col cloruro ferrico non riduce punto il nitrato di argento ammoniacale.

in secondo luogo, perchè tale punto di fusione lo si trova già elevato di parecchi gradi, quando il prodotto, estratto con etere, si tratta con una piccola quantità di questo solvente, e si determina il punto di fusione sulla porzione asportata con l'etere. Questo procedimento, di soluzione frazionata in etere, deve considerarsi come un modo di separare i due stereoisomeri, e condurrebbe forse al loro completo isolamento, se si potesse applicare sistematicamente ad una quantità rilevante di prodotto. Purtroppo noi dovemmo rinunziare a questo còmpito: difatti l'idrolisi della cloral-ossima, alla diluizione che era opportuno adottare, si verifica solo sul 25 % circa della sostanza e poichè, d'altro canto, la precipitazione con acetato ramico è anche in quel caso assai incompleta, così non abbiamo potuto disporre che di quantità relativamente piccole del sale ramico in questione.

3. — *Distillazione frazionata della cloral-ossima sciropposa, e punto di fusione della cloral-ossima solida.*

Già in Meyer si trova indicato che la cloral–ossima, in piccola quantità, bolle inalterata; noi potemmo constatare, che, operandosi a pressione ridotta (20–30 mm.), si può distillare senza traccia di decomposizione qualsivoglia quantità di cloral–ossima. E il risultato di tale distillazione è specialmente notevole in rapporto alla questione, se il prodotto liquido che rimane indietro nel congelamento dell' ossima sciropposa (congelamento, che, anche a 0°, è soltanto parziale), rappresenti, come pensava Meyer, della cloral-ossima semplicemente surfusa, o costituisca, invece, un isomero del prodotto solido. In realtà, nella distillazione nel vuoto la cloral–ossima si comporta in modo tale da doversi proprio interpretare come una miscela di due prodotti, dei quali uno, solido a temperatura ordinaria, è tenuto in soluzione dall' altro liquido.

Eseguendo il frazionamento dell' ossima sciropposa, si ottengono infatti, costantemente, una *porzione solida*, la quale è l' *ultima a passare* (p. eb. 85° a 20 mm.), e *parecchie frazioni liquide*, che precedono la solida (p. eb. 65-85° a 20-25 mm.). Evidentemente questo fatto, che la porzione bollente a temperatura più alta solidifica tosto nel collettore, mentre le porzioni che la precedono, passate a temperature meno alte, rimangono liquide, basta da solo a far concludere che lo stato liquido di tali frazioni non può per nulla attribuirsi a surfusione. Il fatto poi che la costanza del punto di ebollizione viene raggiunta

solo al passaggio della frazione che costituirà il prodotto solido, si concilia benissimo con l' ipotesi di un miscuglio d' isomeri, anzi prova addirittura che si ha da fare con un miscuglio. È infatti ovvio, che il punto di ebollizione del liquido deve sempre più elevarsi, a misura che esso sempre più si spoglia della porzione più facilmente volatile, e che diverrà costante solo allorquando tale porzione si è del tutto eliminata. Dati questi rapporti, si comprende subito come sia relativamente facile ottenere del prodotto solido puro, o quasi puro, mentre sarebbe un còmpito molto più laborioso isolare (per frazionamento) del prodotto liquido che non tenga in soluzione più o meno ossima solida.

Del resto, a maggiore riprova di ciò, che lo stato liquido dell' ossima di Meyer non dipende affatto da soprafusione del solido, possiamo anche aggiungere, che il punto di fusione dell' ossima solida è stato da noi trovato tanto più alto, quanto meno impregnata di prodotto liquido doveva essa ritenersi. Così, mentre Meyer pur con qualche riserva diede il punto di fusione 39-40°, noi, per il prodotto ottenuto secondo la stessa tecnica da lui descritta, ma spogliato quanto più possibile (per forte compressione fra carta da filtro) del liquido aderente, potemmo osservare, invece, un punto di fusione a 50°; e per il prodotto solido *distillato*, e spogliato anch' esso da un po' di liquido aderente, prima per centrifugazione (nel miglior modo dentro un crogiolino di Gooch), e poi per compressione fra carta da filtro, avemmo da osservare un punto di fusione ancor più elevato, a 56°.

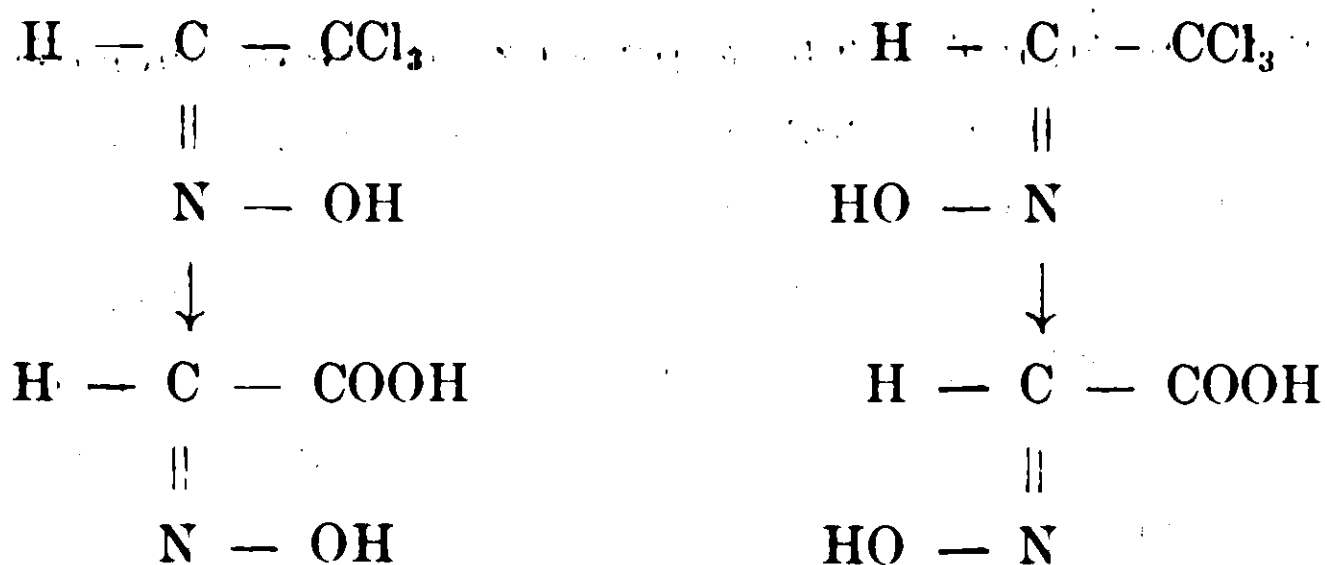
4. — Azione dell'acqua sulla cloral-ossima solida.

Com' è noto, Dunstan e Dymond [1], in base ai risultati della trasposizione di Beckman da loro applicata all' acetaldossima ed alla propionaldossima, poterono concludere che le forme solide di queste ossime sono di struttura *anti*, le forme liquide di struttura *sin*.

È per ciò naturale supporre, che, se i medesimi rapporti valgono anche per le due forme di cloral-ossima, e se la nostra conclusione circa l' idrolisi dell' ossima sciropposa è veramente esatta, allora, sottoponendosi all' azione dell' acqua, non più l' ossima sciropposa, bensì le due forme pure, isolatamente prese, non dovrebbe rimanere

[1] Journ. Chem. Soc., *65*, 206 (1894).

la più lieve incertezza circa la natura dell' acido ossimmido-acetico ricavato; giacchè esso dovrebbe, in un caso, pienamente identificarsi con l'acido ossimmido-acetico fusibile a 138°, e, nell' altro, costituire lo stereoisomero non ancora conosciuto allo stato di purezza:

```
H — C — CCl3              H — C — CCl3
    ||                        ||
    N — OH               HO — N
    ↓                         ↓
H — C — COOH              H — C — COOH
    ||                        ||
    N — OH               HO — N
```

Ora, come abbiamo già rilevato, la cloral-ossima liquida, analogamente all' acetaldossima e alla propionaldossima liquide di Dunstan e Dymond, non si può ottenere del tutto scevra dall' isomero solido, dappoichè, per la vicinanza dei punti di ebollizione, i vapori della forma liquida trascinano vapori della forma solida. Ma questa ultima forma si può, invece, avere abbastanza facilmente scevra dell'isomero liquido; epperò, era interessante, a titolo di controllo, sperimentare se tale forma, allo stato di purezza, fornisse *esclusivamente* l' acido ossimmido-acetico fusibile a 138°.

In verità, avendo fatto anche questa esperienza, avendo adoperato, cioè, per la reazione con l' acqua della cloral-ossima solida, ottenuta per distillazione frazionata dell' ossima sciropposa, e spogliata con particolar cura (per centrifugazione, e successiva compressione fra carta da filtro) delle piccole quantità di liquido ad essa aderenti, abbiamo ottenuto un risultato sostanzialmente analogo a quello già descritto per l' ossima sciropposa.

Ciononostante, tale risultato, avuto riguardo a un'osservazione da noi fatta sin dall' inizio dell' esperienza, non contraddice punto le nostre conclusioni sulla natura della cloral-ossima sciropposa, ed anzi, sotto un certo punto di vista (diverso naturalmente da quello originario) ne reca perfino una nuova conferma. Nel trattamento della cloral-ossima solida con acqua, già dopo pochi minuti di contatto, si verifica costantemente una completa fluidificazione dei cristalli, la quale non si può menomamente imputare a sviluppo di calore, giacchè, nelle condizioni tenute (10 grammi di cloral-ossima solida su 100 gr. di acqua a temperatura ordinaria), la temperatura del li-

quido rimane pressochè immutata, e perciò ben lontana dal punto di fusione dell' ossima. Si verifica dunque non la fusione pura e semplice dell' ossima solida, bensì la trasformazione di una parte almeno di essa nella forma isomera liquida capace di tenere in soluzione la forma solida. Ora, questo particolare contegno dell' ossima solida non può che mettersi in rapporto con la presenza di acido cloridrico, il quale si forma infatti immediatamente, al primo contatto dell' ossima con l' acqua, e per ciò, se da un canto esso impedisce di ricavare come prodotto dell' idrolisi soltanto l' acido ossimmido-acetico fusibile a 138°, dall' altro ricorda subito il contegno della *anti*-benzaldossima, la quale, sotto l' azione dell' acido cloridrico, si trasforma infatti nel cloridrato dell' ossima *sin* (1).

Questa stessa interpretazione è evidentemente da applicarsi anche al contegno che mostra la cloral-ossima solida, pura, allorchè si lasci dimorare all' aria; questo prodotto, che, in essiccatore ad acido solforico, si mantiene affatto inalterato, quando rimane invece all' aria si rammollisce gradatamente, fino a fluidificarsi del tutto; è ovvio che qui interviene in primo tempo l' umidità atmosferica idrolizzando il gruppo $—CCl^3$, e l' acido cloridrico così prodotto trasforma poi la rimanente ossima solida nello stereoisomero liquido.

5. — *Bromal-ossima.*

Questo prodotto, di cui è stato fatto cenno nella precedente Nota di Palazzo, venne da lui ottenuto per azione del cloridrato d'idrossilammina sull' idrato di bromalio, prendendo precauzioni analoghe a quelle osservate nel caso della cloral-ossima. Se la reazione si fa avvenire in soluzione molto concentrata, e a caldo, l' ossima si separa subito come liquido oleoso, incoloro, che solidifica solo dopo riposo di qualche giorno. Ma se si mescolano semplicemente i due liquidi, appena caldi e non molto concentrati, solo una piccola porzione dell' ossima si deposita oleosa (solidificando per altro ben tosto); la massima parte si separa, dopo alcune ore, in magnifici cristalli aciculari, che sono già puri per analisi. Essi mostrano infatti, ben deciso, il punto di fusione 115°, che non si altera per cristallizzazione dall' etere di petrolio.

1) Gr. 0,1500 di sostanza, alla determinazione di bromo col metodo alla calce, fornirono gr. 0,1204 di jone bromo.

(1) cfr. Beckmann, Berichte, *22*, 432 (1889).

2) Gr. 0,3867 di sostanza fornirono cmc. 16 di azoto, misurati a 25° ed a 762 mm.

Su 100 parti:	Trovato	Calcolato per CBr^3-CH : NOH
Br	80,40	81,08
N	4,63	4,73

3) Gr. 0,4950 di sostanza abbassarono di 0,39° il punto di congelamento di gr. 16,59 di acido acetico glaciale.

	Trovato	Calcolato per CBr^3-CH : NOH
Peso molecolare	298	296

Anche questa ossima è, rispetto agli alcali, altrettanto alterabile che la cloral-ossima; tuttavia, sotto l'azione dell'acqua, elimina acido bromidrico senza trasformarsi in una modificazione liquida; — e per ciò uno di noi si propone di studiare ambedue le reazioni ora cennate, col duplice intento di assodare per la modificazione solida la struttura di *anti*-aldossima, e di confermare in pari tempo le conclusioni a cui siamo giunti per la cloral-ossima sciropposa di V. Meyer.

Sintesi di due ossi-tetrazoli isomeri da azo-immide e acido fulminico.

Nota di F. C. PALAZZO e G. MAROGNA.

(Giunta il 4 dicembre 1912).

Le interessanti ricerche di Hantzsch e Vagt « Ueber das sogenannte Diazoguanidin » [1], mentre chiarivano la natura di questo prodotto già ottenuto da Thiele [2], caratterizzandolo come carbammid-immid-azide, d'altra parte, con la preparazione della carbamm-azide (II), davano adito a nuove indagini sulla stabilità o meno di questo tipo di composti. La carbammid-immid-azide (I), comunque formata — o per idrolisi del suo nitrato [3], o per diretta unione dell'acido azotidrico con la cianammide — si converte sempre, con minore o maggiore rapidità, nel derivato tetrazolico corrispondente:

[1] Annalen, *314*, 339 (1900).
[2] Annalen, *270*, 1 (1892).
[3] Questo si ottiene per azione di acido nitroso sul nitrato di ammidoguanidina.

$$\text{I)}\quad \begin{array}{l} H_2N.C{=}{=}NH \\ \;\;\;| \diagup N \\ N \diagdown \ddot{N} \end{array} \quad \dashrightarrow \quad \begin{array}{l} H_2N.C{-}{-}NH \\ \;\;\;\| \quad\;\; | \\ \;\;\;N \quad N \\ \;\;\;\;\diagdown N \diagup\!\!\diagup \end{array},$$

e invece l'azide dell'acido carbammico:

$$\text{II)}\quad \begin{array}{l} H_2N.C{=}{=}O \\ \;\;\;| \diagup N \\ N \diagdown \ddot{N} \end{array}$$

non si isomerizza punto, e fa pensare perciò alla possibilità di isolare azidi con analogo contegno, nelle quali, cioè, la velocità di trasformazione in composti tetrazolici isomeri sia praticamente nulla.

In verità le reazioni con l'acido azotidrico studiate nell'ultimo biennio da Palazzo ([1]), da Oliveri-Mandalà ([2]) e da Dimroth ([3]), sopra sostanze con carbonio bivalente, hanno permesso di isolare soltanto dei composti tetrazolici, diguisachè, per le azidi, che in teoria corrispondono a tali composti, deve pensarsi che siano dotate di una velocità di trasformazione grandissima; esse costituiscono, cioè, altrettanti casi analoghi a quello della carbammid-immid-azide.

In vista dell'interesse che si annoda alle trasformazioni ora indicate, sotto il punto di vista più generico degli equilibrii che necessariamente si istituiscono fra addendi, azidi, e prodotti tetrazolici, siamo stati indotti a studiare più da vicino la reazione del fulminato di sodio sull'acido azotidrico, tanto più che da essa, come appunto aveva trovato uno di noi ([4]), non prende origine unicamente l'N.ossi-tetrazolo, ma si isola un altro prodotto azotato, la cui natura restava ancora da chiarire.

Con le esperienze che descriveremo in questa Nota, relative a tale prodotto, noi abbiamo potuto escludere in modo sicuro, che esso costituisca la triazo-formaldossima, e per ciò, fra le varie azidi che si formano in tutte le sintesi sopra indicate, la carbamm-azide occupa una posizione a sè, rimanendo l'unica che non si converta in derivato tetrazolico. D'altro canto, poichè alla sostanza da noi studiata, che è isomera con quella già ottenuta da Palazzo nella stessa reazione, devesi attribuire egualmente una struttura di ossi-tetrazolo, così

([1]) R. A. L. *19*, I, 218 (1910).
([2]) Ibidem, pag. 228; Gazzetta *40*, II, 441 (1910).
([3]) Berichte, *43*, 2219 (1910).
([4]) Palazzo, l. c.

la nostra ricerca conduce ad un risultato che offre interesse anche sotto altro aspetto, fornendoci infatti, come sarà discusso in seguito, una notevole prova per la *tautomeria dell'acido fulminico.*

I. *Preparazione del sale sodico dell'iso-ossi-tetrazolo.*

L'*iso*-ossi tetrazolo fu ottenuto la prima volta da Palazzo, in parte sotto forma di sale sodico ([1]), in parte libero, estraendo con etere acetico il liquido che proviene dalla reazione del fulminato sodico con l'acido azotidrico, nel qual caso lo si ricava però mescolato all'N.ossi-tetrazolo, da cui non è agevole separarlo ([2]).

Conveniva perciò preparare notevole quantità del sale sodico, e a questo fine abbiamo proceduto nel seguente modo: Da una soluzione di 20 gr. di azoturo di sodio (prodotto tecnico della Casa Raschig), acida per acido solforico, si scacciava la maggior parte dell'azo-immide, raccogliendo un volume di distillato (50 cmc.) uguale ad un quarto del liquido acido totale, e sui liquidi provenienti da due distillazioni simili, raffreddati a—12°, si faceva gocciolare molto lentamente la soluzione di fulminato sodico (80 cmc.) la quale proveniva dalla trasformazione di 40 gr. di fulminato mercurico ([3]), ed era pure raffreddata a—12°.

Operando a questo modo, la temperatura del miscuglio saliva soltanto a—5°, e in queste condizioni potemmo constatare, che la sintesi dell'N.ossi-tetrazolo retrocede, mentre è notevolmente favorita la formazione dell'isomero, il quale, per il suo carattere fortemente acido, viene a trovarsi poi in soluzione sotto forma di sale sodico. Invero, nella reazione dell'acido azotidrico sul fulminato sodico, si forma in un primo tempo azoturo di sodio, ma questo viene in gran parte decomposto dall'*iso*-ossi-tetrazolo. L'equilibrio, data la grande solubilità

([1]) Rendiconti della Soc. Chim. Ital. *2* (2), 29 (1910).

([2]) Uno di noi era riuscito tempo fa ad isolare l'*iso*-ossi-tetrazolo dal suddetto miscuglio, cristallizzando anzitutto questo da poco acido acetico bollente, e depurando ulteriormente il nuovo prodotto attraverso il sale di sodio. Difatti, per ebollizione con alcali concentrati, l'N.ossi-tetrazolo viene distrutto, mentre dal liquido alcalino, raffreddato, cristallizza il sale sodico dell'*iso*-ossi-tetrazolo. Da questo sale si ricava facilmente l'ossi-tetrazolo libero, puro, operando nel modo indicato al § 2.

([3]) Il fulminato mercurico era preparato secondo Beckmann (Ber. *19*, 993), e depurato per dissoluzione in cianuro potassico e precipitazione con acido solforico diluito. Il sale così ottenuto veniva lavato con acqua, alcool, etere, e lasciato seccare all'aria.

dell'acido azotidrico in etere acetico, e la sua volatilità, può poi venire ulteriormente spostato in favore del sale dell'ossi-tetrazolo, quando si lasciano evaporare i liquidi provenienti dalla reazione suddetta, dopo di averli estratti ripetute volte con etere acetico.

In tal modo il sale sodico si separa sotto forma di cristalli incolori, o appena colorati in giallo paglierino, con un rendimento del 50-60 % (fino a 27 grammi di sale da 40 grammi di fulminato mercurico).

Tali cristalli si ottengono in due forme, con diverse costanti, appartenenti allo stesso sistema triclino [1]; difatti, secondo le osservazioni del ch.*mo* prof. A. Rosati, che ebbe la cortesia di misurarle [2], una forma *(a)* presenta le costanti:

$$a:b:c = 1{,}2494:1:0{,}8521$$
$$\alpha \quad 130^\circ\ 6'$$
$$\beta \quad 114^\circ\ 47'$$
$$\gamma \quad 79^\circ\ 34'\ ^1/_2$$

e risulta dalla combinazione di

$$\{100\},\ \{010\},\ \{001\},\ \{\bar{1}01\},\ \{\bar{1}\bar{1}1\},$$

formando *grandi* cristalli, tabulari secondo $\{010\}$;

l'altra forma *(b)* presenta le costanti:

$$a:b:c = 0{,}6798:1:1{,}0834$$
$$\alpha \quad 54^\circ\ 53'$$
$$\beta \quad 124^\circ\ 32'\ ^1/_2$$
$$\gamma \quad 121^\circ\ 43'$$

e risulta dalla combinazione di

$$\{100\},\ \{010\},\ \{001\},\ \{\bar{1}11\},$$

formando *piccoli* cristalli, anch'essi appiattiti secondo $\{010\}$.

(1) Di queste due forme compare l'una o l'altra a seconda della concentrazione del liquido: nelle condizioni sopradescritte, nelle quali il liquido è molto ricco del sale, la cristallizzazione di questo avviene per lo più rapidamente, dopo poche ore di riposo, e compare allora la forma *b*: allorchè, invece, il liquido non è molto concentrato, la cristallizzazione si verifica solo dopo alcuni giorni, ed in tal caso i cristalli sono della forma *a*.

(2) R. A. L., *21*, II, 645 (1912).

Dai cristalli suddetti abbiamo ottenuto il sale puro per analisi, mediante due cristallizzazioni da poca acqua bollente.

Questo sale contiene acqua di cristallizzazione che si elimina in modo completo per riscaldamento a 120°. A differenza del sale sodico dell'N.ossi-tetrazolo, esso, in soluzione acquosa, ha reazione neutra, non si colora punto con cloruro ferrico, e aggiunto di nitrato di argento o di acetato mercurico, fornisce i corrispondenti sali, in forma di precipitati più o meno voluminosi, bianchi.

Trattato con cloruro di benzoile, secondo Schotten-Baumann, dà un benzoilderivato, che cristallizza i magnifici aghi da miscuglio di benzolo ed etere petrolico, e fonde nettamente a 94°.

All'analisi, il sale di sodio suddetto ci fornì i numeri richiesti dalla teoria:

I) Gr. 0,3138 di sale sodico idrato, in soluzione acquosa, richiesero per la trasformazione in sale d'argento cmc. 19,3 di nitrato di argento $N/_{10}$ [1], corrispondenti a gr. 0,0444 di Na.

Su 100 parti

Calcolato per $CHON_4Na + 3H_2O$: Na 14,19; Trovato: Na 14,16.

II) Gr. 0,9957 dello stesso sale, mantenuti a 120° fino a peso costante, diminuirono di gr. 0,3307.

Su 100 parti

Calcolato per $CHON_4Na + 3H_2O$: H_2O 33,33; Trovato: H_2O 33,22.

III) Gr. 0,2005 di sale sodico, disidratato a 120°, richiesero, per la trasformazione in sale di argento, cmc. 18,6 di nitrato di argento N_{10}, corrispondenti a gr. 0,04278 di Na.

Su 100 parti

Calcolato per $CHON_4Na$: Na 21,29; Trovato: Na 21,33.

Il benzoil-derivato diede, nella determinazione di azoto, il seguente risultato:

Sostanza gr. 0,1536; azoto cmc. 38 a 16° e a 759 mm.

Calcolato per $CHON_4(CO.C_6H_5)$: N °/₀ 29,47; Trovato: N °/₀ 28,76,

Come abbiamo già rilevato, il sale sodico in discorso è del tutto stabile all'acqua ed agli alcali, ma con acido solforico, o con acido cloridrico fumante, subisce una completa demolizione nel senso già

[1] Questa quantità venne dedotta per differenza, adoperandosi eccesso di nitrato d'argento, e valutandosi tale eccesso (in una parte aliquota del liquido filtrato) mediante solfocianato ammonico $N/_{10}$.

indicato da Thiele e Ingle (1) per il tetrazolo. In essa, analogamente anche a quanto avviene per l'N.ossi-tetrazolo, una parte dell'azoto si elimina in forma di ammoniaca, una parte allo stato elementare, ed un'altra ancora sotto forma di idrossilammina.

a) ammoniaca — Gr. 0,1629 di sale sodico idrato fornirono tanta ammoniaca da saturare cmc. 10,3 di soluzione $N/_{10}$ di acido solforico, cioè gr. 0,1751.

Su 100 parti

Calcolato per 1 NH_3: NH_3 10,49; Trovato: NH_3 10,74.

b) azoto — 1. Gr. 0,1754 di sale idrato, decomposti con acido solforico concentrato in corrente di anidride carbonica pura, fornirono cmc. 32,7 di gas, misurati a 11° e a 758 mm.

2. Gr. 0,1700 di sale, trattati nel modo suddetto, fornirono cmc. 33,2 di gas, misurati a 12° e a 756 mm.

Su 100 parti

Calcolato per 2 N: N 17,28; Trovato: N 22,16 23,06. (2)

c) idrossilammina — Fu riscontrata solo qualitativamente.

2. *Iso-ossi-tetrazolo dal sale sodico.*

Gr. 20 di sale sodico idrato puro, sciolto in 50 cmc. di acqua, furono aggiunti di 60 cmc. di acido solforico al 20 % e di 80 gr. di solfato ammonico. L'aggiunta di questo sale è molto opportuna giacchè l'*iso*-ossi-tetrazolo è molto solubile in acqua e si lascia estrarre con molta difficoltà da una soluzione acquosa pura. Il liquido suddetto venne poi agitato a macchina per otto volte consecutive, con 100 cmc. di etere, e per la durata di 15 minuti alla volta. In queste condizioni si riesce ad asportare pressochè la quantità teorica dell'acido; gli estratti eterei, previamente seccati con cloruro di calcio, fornirono gr. 9,9 di prodotto quasi puro, mentre a 20 gr. di sale sodico idrato ne corrispondono gr. 10,6. L'acido si cristallizza nel miglior modo dall'etere acetico, e si ottiene in cristalli trasparenti di forma variabile, ora molto allungati, ora rassomiglianti a buste da lettere. Esso

(1) Annalen, 287, 245 (1895).

(2) L'eccesso di gas non è imputabile a ossido di carbonio, giacchè nella seconda determinazione di azoto, nella quale si ebbe una percentuale di gas più elevata, l'azotometro era preceduto da un apparecchio a bolle con soluzione cloridrica di cloruro ramoso. Perciò riteniamo molto probabile, che il detto eccesso sia costituito da *protossido di azoto*, il quale potrebbe formarsi a spese deil'idrossilammina.

fonde nettamente a 155°, rammollendosi qualche grado prima, e comincia a decomporsi solo al disopra di 160°. È molto solubile in acqua, alcool metilico, alcool etilico, poco solubile in etere, ed insolubile anche a caldo in benzolo. In soluzione acquosa, non si colora punto con cloruro ferrico; e con acetato mercurico, e con nitrato di argento, fornisce precipitati bianchi, insolubili negli acidi diluiti. L'acido si lascia poi titolare benissimo con gli alcali.

Gr. 0,2440 del prodotto cristallizzato dall'etere acetico, e seccato in stufa a 100°, richiesero per la neutralizzazione cmc. 28,25 di idrato sodico $N/_{10}$ corrispondenti a gr. 0,2424 di gruppo :NH.

Su 100 parti

Calcolato per $(CHON_3)$:NH : :NH 17,44; Trovato: :NH 17,37.

Nella scissione con acido solforico si ottengono azoto, idrossilammina, ed ammoniaca. Quest'ultima, come si era già constatato per il sale sodico, corrisponde ad una quarta parte dell'azoto totale.

Gr. 0,2367 di sostanza fornirono tanta ammoniaca da saturare cmc. 14,75 di soluzione $N/_5$ di acido solforico, cioè gr. 0,05015.

Su 100 parti

Calcolato per 1 NH_3: NH_3 19,76; Trovato: NH_3 21,18.

L'azione dell'acido solforico conduce perciò agli stessi risultati che per l'N.ossi-tetrazolo. Questa identità di contegno non si riscontra invece nella scissione cloridrica. A differenza dall'N.ossi-tetrazolo, l'isomero, trattato con acido cloridrico fumante, elimina, invece che due, una sola molecola di ammoniaca; ma l'idrossilammina che, in quel caso, viene ridotta ad ammoniaca (cfr. Palazzo l. c.), non compare nemmeno qui, e, con ogni probabilità, l'azoto, che nella scissione solforica fornisce idrossilammina, viene invece eliminato nella scissione cloridrica sotto forma di protossido d'azoto (derivante con probabilità da acido iponitroso). Avendo riscaldato per 4 ore, a 200°, gr. 0,5 di *iso*-ossi-tetrazolo con 4 cmc. di acido cloridrico fumante, trovammo la quantità teoretica di cloruro ammonico (corrispondente ad una molecola di ammoniaca), del tutto esente di idrossilammina e di sostanza inalterata. Nessun altro prodotto era contenuto nel liquido cloridrico, epperò riteniamo che la considerevole pressione da noi constatata all'apertura del tubo fosse da imputarsi non soltanto ad azoto e ad anidride carbonica (quest'ultima identificata con idrato di bario), ma ancora a protossido di azoto.

Da ultimo dobbiamo rilevare, che uno dei caratteri più notevoli, tanto dell'acido libero quanto dei sali sopra menzionati, è costituito dal loro *potere esplosivo*. L'acido libero, alla temperatura di 160°, si lascia impunemente fondere, ma il prodotto solidificato, battuto sull'incudine, detona fortemente.

In modo simile si comportano alla percussione il sale di mercurio ed il sale d'argento. Piuttosto indifferente all'urto è il sale sodico, il quale, tuttavia, detona fortemente se si riscalda a 240°. Notevole è poi per il sale di mercurio la circostanza che esso si mostra all'urto meno sensibile del fulminato mercurico, laddove, riscaldato, esplode a temperatura meno alta, che si può ritenere molto vicina a 150° [1].

Il sale mercurio si può anche portare ad esplosione con la scintilla, o con una miccia Bixford, ed in alcune esperienze ai piombi per detonatori, di confronto con il fulminato mercurico, produsse delle dilatazioni notevolmente maggiori [2].

Avuto riguardo a tali caratteri, ci siamo dovuti astenere dall'analisi elementare del sale sodico e dell'acido libero, reputando del resto che la loro composizione fosse sufficientemente dimostrata dai dati sopra riferiti.

3. — *Struttura dell'iso-ossi-tetrazolo.*

Riguardo alla natura del prodotto descritto in questa Nota, abbiamo già accennato che esso non è da considerarsi come triazo-formaldossima, ma come derivato tetrazolico, ed infatti le esperienze sopra riferite non possono lasciare sotto questo riguardo dubbio di sorta. Senza dilungarci però su questo punto, rammentiamo semplicemente che una triazo-formaldossima, per ragioni di analogia, con varie formaldossime da un canto [3], con varie azidi dall'altro [4], in

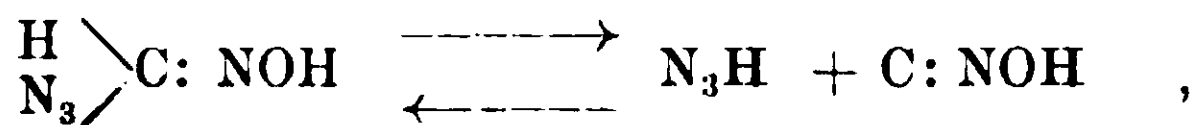
[1] In un'esperienza fatta a questo fine con una piccolissima quantità di sale, in un apparecchio per punto di fusione, il sale esplose qualche grado sopra 146° ; l'osservazione precisa si rese impossibile, perchè il bulbo del termometro venne perforato da parte a parte.

[2] Gr. 1 di sale mercurico, semplicemente acceso con miccia ordinaria Bixford, fornì cmc. 18 di dilatazione, mentre 1 gr. di fulminato mercurico tecnico, in condizioni identiche, fornì una dilatazione di cmc. 13.

[3] Cfr. Nef, Annalen, *280*, 305 (1894) ; Palazzo, R. A. L., *16*, 1, 545, nonchè Atti del Congresso di Naturalisti e Medici tedeschi. Colonia 1908 pag. 95.

[4] Cfr. Hantzsch e Vagt, l. c.

soluzione nell'acqua dovrebbe essere più o meno dissociata secondo lo schema:

$$\begin{matrix} H \\ N_3 \end{matrix} \rangle C: NOH \rightleftarrows N_3H + C: NOH \quad ,$$

e perciò, i sali da essa ottenibili per precipitazione, o per neutralizzazione con alcali, dovrebbero risultare da miscele di azoturi e fulminati. Al contrario, essi costituiscono delle sostanze uniche ([1]), e ciò è in particolar modo evidente per il sale di sodio, il quale resiste ail' ebollizione con l'acqua e con gli alcali, e, in soluzione acquosa, non reagisce alcalino come il fulminato sodico nè si colora con cloruro ferrico, mentre gli azoturi e i fulminati alcalini con questo reattivo forniscono intense colorazioni di estrema sensibilità.

D'altro canto, la natura tetrazolica del prodotto risulta dalle scissioni sopra riferite con gli acidi solforico e cloridrico, nelle quali l'azoto ed il carbonio si eliminano in quello stesso modo che è tanto caratteristico per i tetrazoli ([2]). Ciò che rimaneva dunque da stabilirsi, dopo le esperienze sopra descritte, era solo la condizione di legame in cui si trova l'ossigeno, e sotto questo punto di vista noi abbiamo ritenuto opportuno riconfermare per il prodotto descritto già da Palazzo la struttura da lui attribuitagli. A ciò siamo facilmente riusciti, ottenendo da quello, per azione di diazometano, un etere che contiene ossi-metile ([3]). Così, l'eliminazione di idrossilammina nella scissione acida e la completa demolizione mediante alcali concentrati, già osservate da Palazzo, aggiunte alla presenza di un

([1]) Per es. il sale d'argento non contiene fulminato, che lo renderebbe estremamente sensibile all'urto, ed il sale mercurico è del tutto insolubile in piridina, mentre il fulminato mercurico si scioglie bene in questo solvente.

([2]) Come ulteriori prove si potrebbero anche addurre la grande analogia col tetrazolo nei caratteri di solubilità, e l'esplosività dei sali ancora più notevole nell' *iso*-ossi-tetrazolo.

([3]) Per l'eterificazione procedemmo nel modo consueto, con la quantità calcolata di diazometano in soluzione eterea anidra al 2 %. L' N.ossitetrazolo secco, e finamente polverizzato, venne introdotto a piccole porzioni e a temperatura ordinaria, per il che si aveva un regolare sviluppo gassoso. Terminata la reazione, metà del solvente venne distillata, e la rimanente metà venne scacciata con una corrente di aria secca. Si ottenne in tal modo un residuo oleoso, incoloro, il quale, raffreddato a 0° e mescolato con piccola quantità di acqua, solidificò completamente. Per cauta cristallizzazione di tale prodotto dall'acqua, ottenemmo infine una sostanza

ossidrile, ora più nettamente dimostrata, costituiscono una prova indiscutibile per ammettere la struttura di N.ossi-tetrazolo.

Ponendo ora a confronto l' N.ossi-tetrazolo con l' isomero sopra descritto, risulta fra loro due la medesima differenza che è stata di recente segnalata da Wieland ([1]) fra tetrazoli ed N.ossi-tetrazoli. Questi ultimi, cioè, sono *molto meno stabili dei tetrazoli*. « Essi condividono con i tetrazoli solo la eliminabilità (Abspaltbarkeit) dell' azogruppo in forma di azoto, una reazione questa che i tetrazoli « subiscono solo per riscaldamento con acidi concentrati ». E tale circostanza conduce dunque a supporre, che l' *iso*-ossi-tetrazolo deve differire dall' N.ossi-tetrazolo per la posizione dell' ossigeno e dell' idrogeno che in quest' ultimo costituiscono l' ossidrile. In realtà, al diverso comportamento dei due isomeri rispetto agli alcali concentrati fa perfetto riscontro il loro contegno con gli alcali diluiti e freddi, e col diazometano: l' N.ossi tetrazolo si comporta come acido molto debole, e dà un etere *ossi*-metilico, mentre l' *iso*-ossi-tetrazolo mostra proprietà acide spiccatissime, riferibili piuttosto ad un idrogeno immidico, e fornisce un etere che contiene *azo*-metile ([2]). A questa diversa posizione assunta nei due isomeri dall' unico atomo

che fondeva nettamente a 93-94°, e che, alla determinazione di ossi-metile col metodo Zeisel, diede il seguente risultato:

Gr. 0,1198 di sostanza fornirono tanto -O.CH^3 da consamare gr. 0.122 di $AgNO_3$ corrispondenti a gr, 0,0222 di —O.CH^3.

Su 100 parti	Trovato	Calcolato per la formula (CHN_3): N.OCH_3
-O.CH^3	18,57	31,00

Questo valore, alquanto più basso del teorico, da noi riscontrato per la percentuale dell' ossi-metile, si deve, almeno in parte, attribuire al fatto che la reazione dell' acido jolidrico sull' etere dell' N.ossi-tetrazolo è molto energica, quasi violenta, ed esigerebbe quindi dal punto di vista analitico una cautela maggiore di quella da noi adoperata. Del resto, non è nemmeno da escludersi che l' acido jodridico agisca in parte da riducente, ed in tal caso una parte del metile, rimanendo attaccata all' azoto, non sarebbe più determinabile col metodo Zeisel per le sostanze contenenti *ossi*-metile.

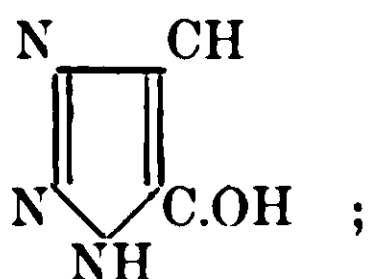
([1]) Berichte, 42, 4201 (1909).

([2]) Questo etere lo preparammo facendo agire l' ossi-tetrazolo, in soluzione eterea *diluita* (col prodotto solido si verificano esplosioni), sopra una soluzione diluita di diazometano, raffreddata a —10°. Per eliminazione dell'etere in corrente d' aria secca, ottenemmo un residuo oleoso di color giallo-bruno, che venne senz' altro sottoposto alla scissione con acido solforico. Tale scissione procede in modo affatto analogo a quella dell' *iso*-ossitetrazolo libero, e permette di concludere sul posto occupato dal metile, giacchè, in luogo di ammoniaca, si forma metilammina.

di idrogeno acido deve corrispondere una diversa posizione dell' unico atomo di ossigeno, e si potrebbe perciò pensare per l' *iso*-ossi-tetrazolo ad una formula di costituzione:

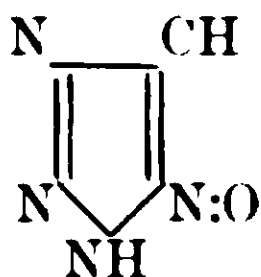
```
N___N
||  ||
N\ /C.OH  ,
 NH
```

tanto più che un carattere acido altrettanto forte di quello posseduto dal nostro ossi-tetrazolo è anche mostrato da alcuni composti triazolici, i quali contengono un ossidrile legato a carbonio, per es., dal 5. ossi-1.2.3- triazolo di Curtius:

```
N___CH
||  ||
N\ /C.OH  ;
 NH
```

senonchè, per i sali alcalini di detti composti l' unione del metallo all' ossigeno, indicata da Curtius, e da Bockmühl [1], non è in modo alcuno dimostrata, ed inoltre il suddetto ossi-triazolo si colora col cloruro ferrico in rosso bruno intenso [2], e, trattato secondo Schotten-Baumann, dà un derivato *di*-benzoilico [3].

Viceversa, il nostro ossi-tetrazolo non si colora con cloruro ferrico, e dà un derivato *mono*-benzoilico; del resto, un composto dalla struttura di C.ossi-tetrazolo non potrebbe evidentemente fornire idrossilammina nella scissione con acido solforico.

Per queste considerazioni noi riteniamo che la struttura del nostro prodotto sia da rappresentarsi nel modo più vorosimile con la formula seguente:

```
N___CH
||  ||
N\ /N:O
 NH
```

la quale si può trovare appoggiata anche dal carattere eminentemente esplosivo di esso e dei suoi sali.

(1) **Berichte, 43, 2441 (1910)**
(2) **cfr. Dimroth, Annalen. 373, 352-3 (1910).**
(3) **Dimroth, l. c.**

Del resto, ci proponiamo di sottoporre a nuova indagine il nostro composto, specialmente cercando in quali condizioni si potrà ridurlo in tetrazolo; difatti, dopo quanto abbiamo discusso, l'unico punto, forse, non del tutto chiarito è quello relativo al modo di legarsi dell' ossigeno, potendosi ad es. immaginare anche la formula che segue:

N — CH
‖   >O
N   N
 NH

specialmente in considerazione delle recenti ricerche di Wielaud e Semper sui furossani [1],

Ma, indipendentemente da ciò, siamo d'avviso che i nostri risultati autorizzino già ad una speciale veduta circa la ***natura dell' acido fulminico libero.*** Il fatto che nella reazione da noi studiata prendono origine simultaneamente due ossi-tetrazoli isomeri, non reciprocamente trasformabili (e di cui uno solo, il prodotto N.ossi, è pretto derivato della carbil-ossima), costituisce, a parer nostro, una prova che nella reazione sudetta l'acido fulminico non interviene solo come carbil-ossima. Sotto questo punto di vista la nostra reazione sarebbe dunque da porsi a fianco di quelle, già da un pezzo note, di Holleman [2] e di Scholl [3], nelle quali, dall'acido fulminico, si ottengono derivati dall'acido isocianico, e ad altre recenti di Palazzo e di Wieland, per cui dall'acido fulminico si può passare a un nuovo isomero, il formo-nitril-ossido H. C — N. Nel caso nostro l'acido ful-
\O/
minico avrebbe anche reagito in una forma tautomera, quella di formonitril-ossido normale H. C ≡ N : O, ma ciò sarà discusso in una prossima Nota.

(1) Annalen, *358*, 36 (1907)
(2) Berichte, *23*. 2998, 3742 (1890)
(3) Berichte, *23*. 3509 (1890).

Sulla ossidazione catalitica dell'ammoniaca
Nota II di D. MENEGHINI

(Giunta il 16 novembre 1912)

In una prima Nota ([1]) ho esposti i risultati di alcune esperienze da me eseguite sul fenomeno della ossidazione per catalisi dell'ammoniaca. Tali esperienze vennero eseguite sia con ossigeno puro, sia in presenza d'aria, ed usando come catalizzatori il platino metallico o la pirite arrostita (ossido di ferro con traccie di rame) entrambi proposti per il processo industriale di trasformazione dell'azoto ammoniacale in azoto nitrico.

La reazione catalitica fra ossigeno ed ammoniaca con formazione di ossidi d'azoto si inizia verso i 300° e raggiunge il suo massimo di intensità verso i 550°, alla quale temperatura però hanno luogo altre reazioni che conducono alla combustione completa dell'ammoniaca con formazione di azoto ed acqua.

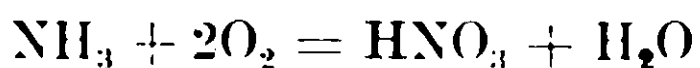
Le reazioni fra ammoniaca ed ossigeno si possono così riassumere:

$$(1) \qquad 4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$
$$(2) \qquad 4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O ,$$

inoltre per azione dell'ossido di azoto che si forma dalla (1), si può avere:

$$(3) \qquad 4NH_3 + 6NO = 5N_2 + 6H_2O .$$

In presenza di eccesso di ossigeno si ha con la reazione (1) la trasformazione in anidride nitroso-nitrica del NO e si può considerare come definitiva la reazione, cui devono tendere i processi industriali:

$$NH_3 + 2O_2 = HNO_3 + H_2O$$

Tale ossidazione catalitica dell'ammoniaca venne nel frattempo pure studiata da Reinders e Cats ([2]), ottenendo risultati del tutto concordanti con quelli già da me ottenuti usando come catalizzatori il platino e l'ossido ferrico. Detti autori estesero le loro ricerche usando l'amianto platinato, l'ossido di torio e la porcellana.

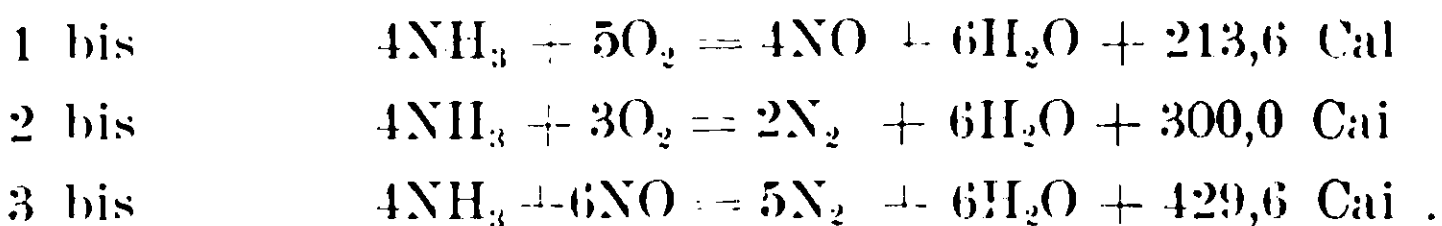
([1]) Gazz. Chimica, anno XLII (I) pag. 126.
([2]) Chem. Zentralblatt 1911, I, pag. 708. — Chemisch Weekblad 1912 pag. 47

Io ho proseguite le esperienze da me iniziate usando altri catalizzatori, pure proposti nella tecnica, e seguendo lo stesso procedimento analitico già usato nella prima serie di esperienze, così pure ho continuato, analogamente a Reinders e Cats, ad usare aria anzichè ossigeno puro.

Tutte le reazioni suaccennate sono *esotermiche*, hanno luogo cioè con svolgimento di calore. Calcolando il calore di formazione di $NH_3 = +12,0$ Cal., quello di $NO = -21,6$, quello di $H_2O = +58$ Cal. si ha

1 bis $\quad 4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 213,6$ Cal

2 bis $\quad 4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O + 300,0$ Cal

3 bis $\quad 4NH_3 + 6NO = 5N_2 + 6H_2O + 429,6$ Cal .

Coll'iniziarsi della prima reazione, lo svolgimento di calore conduce ad un innalzamento di temperatura del catalizzatore ed alla formazione delle altre reazioni (2) e (3) pure esotermiche. Ciò spiega come usando ossigeno puro quasi tutta la reazione proceda secondo la equazione (2), mentre usando aria, cioè una miscela gassosa contenente una forte quantità di gas inerte, il calore svolto dalla reazione vada consumato a riscaldare il gas inerte stesso e la temperatura della reazione si mantenga relativamente bassa, senza che sieno necessari speciali dispositivi sperimentali.

Le esperienze, sulle quali presentemente riferisco, ebbero per scopo di osservare se con catalizzatori diversi è diversa l'azione catalitica, dovendosi preferire nella tecnica quelli che agiscono a temperature più basse e danno perciò un migliore rendimento secondo la reazione (1). Tali esperienze mi furono assai facilitate con l'uso di una bombola di ammoniaca liquida e la figura 1 mostra schematicamente l'apparecchio da me usato.

Il catalizzatore era contenuto in un tubo di vetro poco fusibile (*a*) di 22 mm. di diametro, disposto verticalmente, ed era sostenuto. nell'interno nel tubo, da una piastrina di porcellana forata (*l*). Il tubo *a* era riscaldato elettricamente mediante una spirale di filo di nichel (*f*) avvolta esternamente nella parte mediana del tubo e tutta ricoperta d'amianto. Nel catalizzatore era immersa una pinza termoelettrica (*p*) di argento-costantana, collegata con un galvanometro pirometrico (*P*) sul quale si leggeva direttamente la temperatura cui era portato il catalizzatore. La miscela aria-ammoniaca veniva prodotta meseo-

lando nella bolla *b* una corrente di ammoniaca proveniente dalla bombola di ammoniaca liquida, con una corrente d'aria prodotta da una pompa a caduta d'acqua e misurata da un contatore di preci-

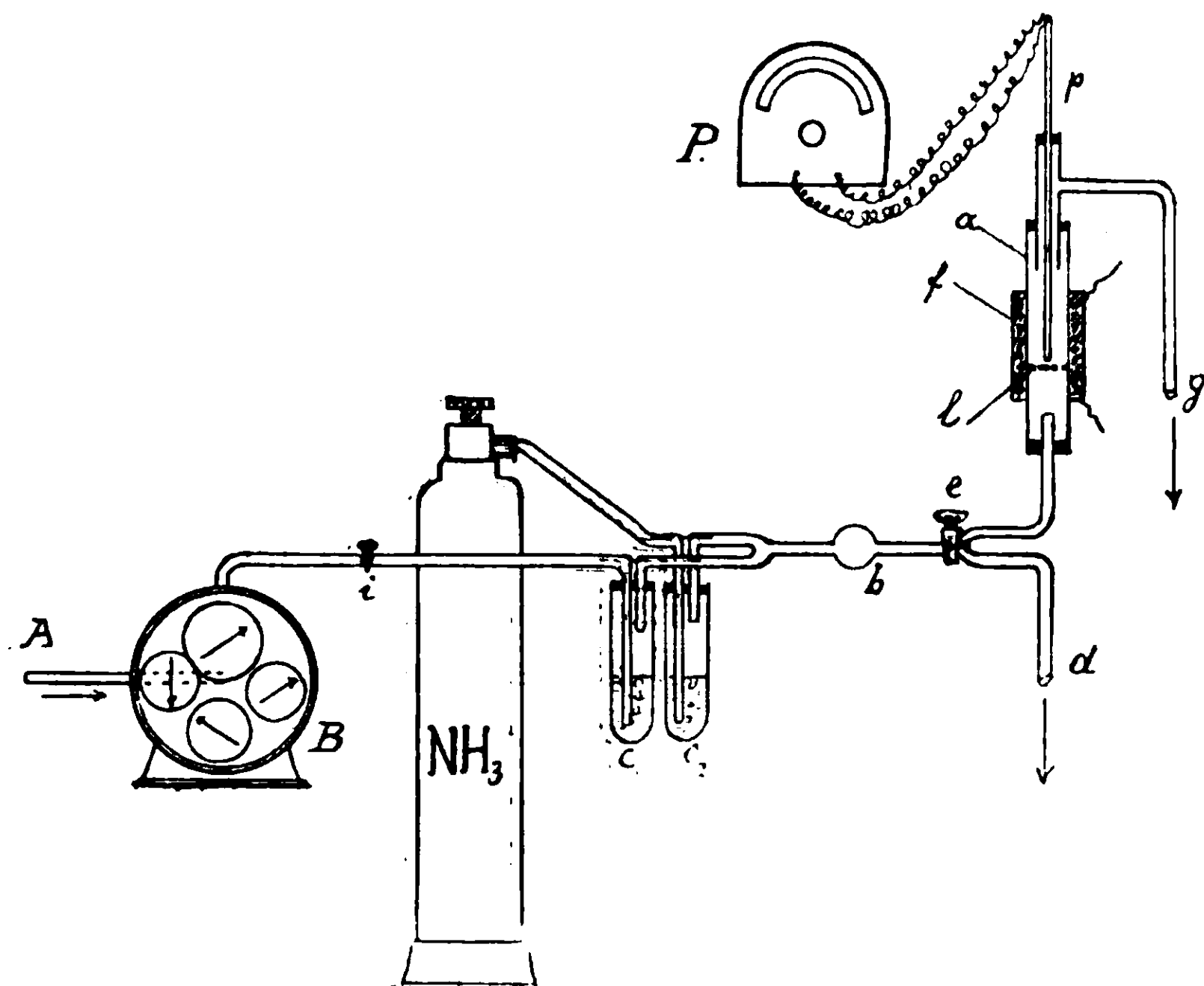



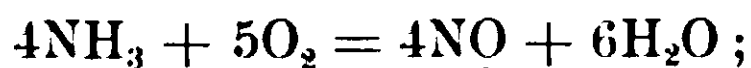
Fig. 1

sione *B* regolata da una chiavetta speciale *i*. L'aria e l'ammoniaca gorgogliavano in due provette c_1 e c_2 contenenti un po' d'acqua, così da poter avere subito un'idea delle quantità rispettive dei due gas che dovevano formare la miscela. Dopo la bolla *b* e prima del tubo contenente il catalizzatore era posto un rubinetto a due vie (*e*), colla manovra del quale era possibile prelevare (per *d*) campioni della miscela gassosa aria-ammoniaca usata durante l'esperienza, per farne l'analisi.

Per l'analisi della miscela gassosa aria-ammoniaca inviata al catalizzatore ho usato il metodo gasometrico, raccogliendo cioè su mercurio in una buretta di Hempel un volume misurato di gas e determinando per assorbimento in acqua acidulata per acido solforico la quantità in volume di NH_3 contenuta.

Così pure usai del metodo gasometrico per analizzare i prodotti della reazione catalitica, determinando in un volume di gas raccolto e misurato in una buretta di Bunte, la quantità di ossigeno che non

aveva preso parte alla reazione, assorbendolo nella buretta stessa con una soluzione di idrosolfito sodico 2:10 in soda caustica. Per ottenere risultati fra loro confrontabili ho cercato di avere per tutte le esperienze un leggero eccesso di ammoniaca, anche ammettendo che tutta la reazione proceda secondo la equazione

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O\,;$$

regolai cioè l'efflusso di ammoniaca dalla bombola e quello dell'aria (col rubinetto *i*) in modo da avere nella miscela raccolta dal tubo di uscita *g* circa 15 centimetri cubi per cento di NH_3.

L'efflusso dell'aria era pure regolato in modo da far passare pel catalizzatore circa 20 litri di gas all'ora.

L'intervallo di temperatura studiato fu fra 300° e 650°, non sorpassai tale limite di temperatura per evitare per quanto fosse possibile la scomposizione dell'ammoniaca in azoto ed acqua.

Come catalizzatori usai le sostanze seguenti: piriti arrostite, Fe_2O_3, Cr_2O_3, MnO_2, ossidi di terre rare (Nd, Pr, La), CeO_2.

Nelle tabelle seguenti sono riportati i dati analitici ottenuti, sono date cioè: le temperature, misurate al pirometro elettrico, alle quali veniva portato e mantenuto il catalizzatore, le quantità in cm^3 % di NH_3 nelle miscele gassose sottoposte alla catalisi. Tali determinazioni si fecero immediatamente prima e dopo il prelievo dei gas prodotti dalla reazione e, come risulta dalle tabelle, la media dei valori ottenuti si mantiene — una volta ben regolato l'apparecchio — assai costante. Nella terza colonna sono riportati i valori ottenuti per assorbimento con idrosolfito dopo eliminazione di altro gas assorbibile in acqua ed alcali, tali valori sono sempre riferiti a 100 cm^3, infine nella quarta colonna sono riportate le corrispondenti percentuali di ossigeno entrato in reazione con l'ammoniaca, rispetto a quello disponibile nell'aria, calcolando in cifra tonda a 21 cm^3 il percento di ossigeno nell'aria. Entrambi questi valori si riferiscono naturalmente a 0° e 760 mm.

1. *Piriti arrostite.* — Esse mi vennero cortesemente fornite da una fabbrica di acido solforico ed all'analisi risultarono contenere 0.53 % di rame.

I risultati analitici concordano con quelli già esposti nella nota I. La reazione si inizia sotto i 300°, già a 400° si ha inizio di sviluppo di densi fumi bianchi e circa 65 % dell'ossigeno disponibile contenuto nella miscela è entrato in reazione con l'ammoniaca.

TABELLA I.

	Temperatura	NH_3 nella miscela % in vol.	O_2 in eccesso misurato %	O_2 consumato % del disponibile
1	300°	14,5	16,3	22,5
2	350°	15,2	10,0	52,5
3	400°	14,1	5,3	75 —
4	450°	14,9	2,1	90 —
5	500°	16 —	0,5	97,5
6	550°	13,9	0,2	99 —

2. *Sesquiossido di ferro.* — Mi parve poi interessante vedere se l'azione catalitica dell'ossido ferrico chimicamente puro fosse diversa da quella dell'ossido contenuto nelle piriti le quali contengono pure ossido di rame ed altre impurità. Venne preparato perciò del sesquiossido calcinando l'idrato ottenuto per precipitazione con ammoniaca dell'allume ferrico.

TABELLA II.

	Temperatura	NH_3 nella miscela % in vol.	O_2 in eccesso misurato %	O_2 consumato % del disponibile
1	300°	15,2	20,05	5 —
2	350°	14,7	18,4	12,5
3	400°	14 —	16,2	23 —
4	450°	14,9	13,6	35 —
5	500°	15 —	12 —	43 —
6	550°	14,5	10,3	51 —
7	600°	15 -	9,15	56,5
8	650°	13,9	8,9	60 —

Dai risultati raccolti nella tabella II si osserva quanto minore sia l'efficacia del prodotto così ottenuto in confronto a quello dianzi esperimentato; soltanto verso i 500° si ha comparsa di fumi bianchi ed il 50 per cento dell'ossigeno disponibile ha reagito con l'ammoniaca, a 650° si ha un massimo di resa del 60 %.

3. *Sesquiossido di cromo.* — Anche l'ossido di cromo Cr_2O_3 è fra i catalizzatori proposti nell'industria per i processi tecnici di ossidazione dell'ammoniaca. Usai del sesquiossido ottenuto per riscaldamento del bicromato ammonico, ed esso ha mostrato proprietà catalitiche assai energiche, ad accrescere le quali potrebbe però influire la stato di grande suddivisione del prodotto così ottenuto.

La eliminazione completa all'ossigeno disponibilie si ha verso i 550°, l'emissione di fumi bianchi si inizia già a 300°.

Tabella III.

	Temperatura	NH_3 nella miscela % in voi.	O_2 in eccesso misurato %	O_2 consumato % del disponibile
1	300°	13,9	17,6	16 —
2	350°	14,5	13,7	35 —
3	425°	15 —	7,3	65 —
4	475°	14,2	3,9	81,5
5	525°	15,5	1,3	94 —
6	550°	14 —	0,5	97,5

4. *Biossido di manganese.* — Usai della pirolusite naturale fornita dalla ditta C. Erba per la preparazione del cloro, contenente 80 % di MnO_2. Il suo comportamento è analogo a quello dell'ossido ferrico, essa agisce cioè a temperature elevate.

Tabella IV.

	Temperatura	NH_3 nella miscela % in vol.	O_2 in eccesso misurato %	O_2 consumato % del disponibile
1	300°	14 —	19,5	7 —
2	350°	14,8	17,4	17 —
3	400°	13,9	14,9	29 —
4	450°	15,2	12,3	41,5
5	500°	15 —	10,9	52 —
6	550°	15 —	8,4	60 —
7	600°	13,8	7,2	65,5
8	650°	14,5	6,3	70 —

5. *Ossidi di terre rare.* — (Neodidimio, Praseodimio, Lantanio). Questi ossidi, gentilmente favoritimi dal prof. G. A. Barbieri della Università di Ferrara, sono stati ottenuti dalle sabbie monazitiche per attacco con acido solforico, precipitazione delle terre rare come ossalati e trasformazione degli ossalati in nitrati. Dopo resa neutra la soluzione dei nitrati è stato eliminato il torio con acqua ossigenata, riprecipitati gli ossalati e calcinati per trasformarli ad ossidi. Questi, di color giallo-bruno, risultarono composti prevalentemete di Nd, Pr, La, con tracce di Cerio.

La loro azione catalitica è assai energica, si ha emissione di fumi bianchi a 375° e la combustione dell'ossigeno disponibile è completa verso i 650°.

TABELLA V.

	Temperatura	NH_3 nella miscela % in vol.	O_2 in eccesso misurato %	O_2 consumato % del disponibile
1	300°	15,2	18,9	10 —
2	350°	15,5	16,5	21,5
3	400°	15,0	12,6	40 —
4	450°	14,5	8,4	60 —
5	500°	15,3	4,6	78 —
6	550°	14,8	2,6	87 —
7	600°	15 —	1,35	94 —
8	650°	14,2	0,5	97,5

6. *Ossido di cerio.* — Venne ottenuto per calcinazione del nitrato di cerio. L'azione catalitica è assai minore di quello delle miscele di ossidi su citate. A 500° a parità di condizioni mentre con le miscele di ossidi il 78 % di ossigeno disponibile è entrato in reazione, non si raggiunge con l'ossido di cerio puro che una resa del 47 % e mentre a 650° la combustione è completa con la miscela degli ossidi, con l'ossido di cerio si ha ancora il 15 % di ossigeno disponibibile nella miscela gassosa che non è entrato in reazione.

TABELLA VI.

	Temperatura	NH_3 nella miscela °/₀ in vol.	O_2 in eccesso misurato °/₀	O_2 consumato °/₀ del disponibile
1	300°	14 —	20 —	5 —
2	350°	14,5	19 —	7,5
3	400°	14,2	17,5	16,5
4	450°	15,2	15 —	28,5
5	500°	15,8	11 —	47,5
6	550°	14,4	7 —	66,5
7	600°	14 —	4,5	76,5
8	650°	15 —	3,4	84 —

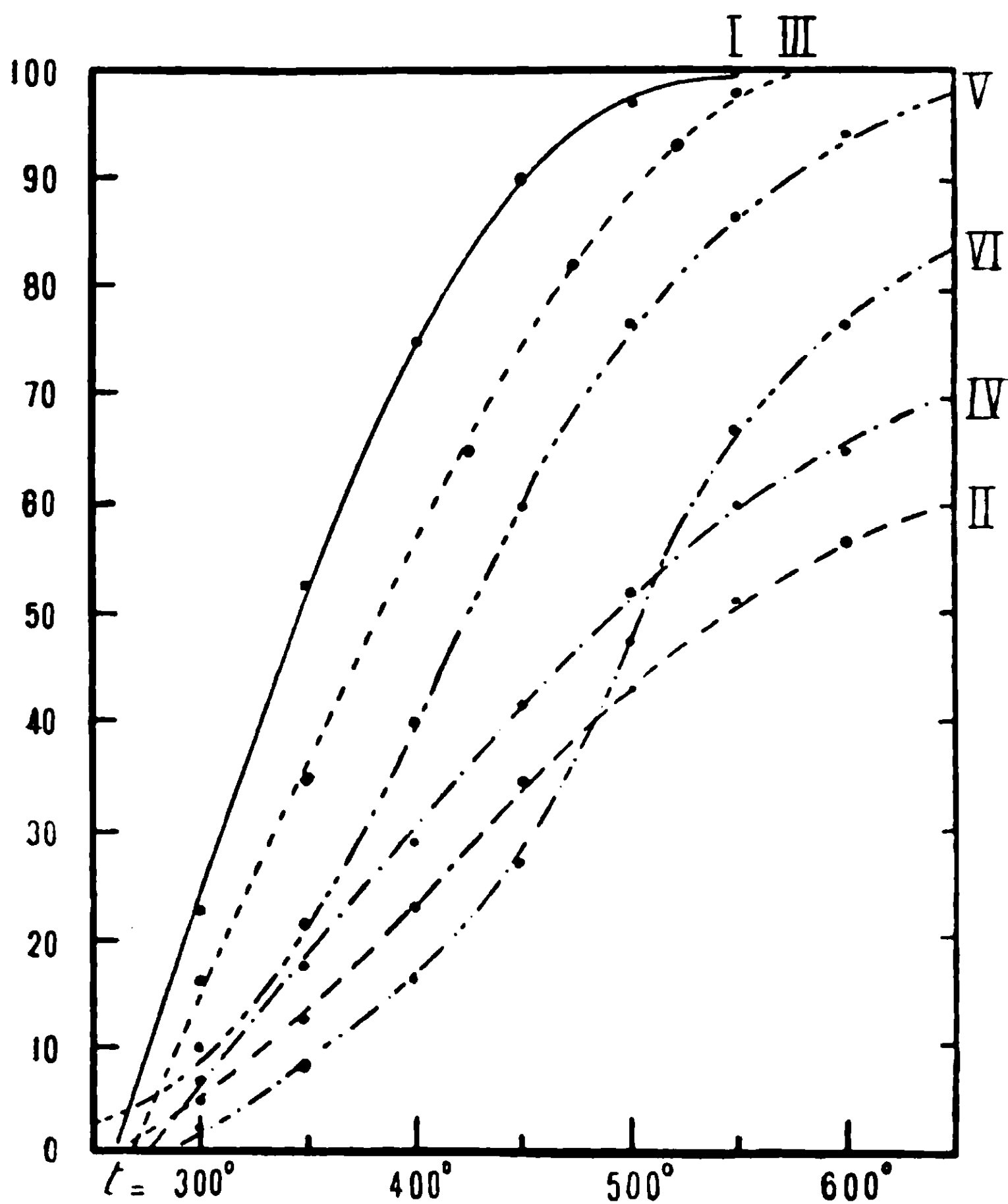



FIG. 2

Tutti i dati analitici sopra riportati sono raccolti nel diagramma della figura 2 in cui alle ascisse corrispondono le temperature nell'intervallo studiato, cioè fra 300° e 650°, ed alle ordinate il percento dell'ossigeno disponibile nella miscela gassosa entrato in reazione con l'ammoniaca. Dall'esame di detto diagramma risulta assai evidente la maggiore azione catalitica esercitata dalle piriti uste (I^a), dall'ossido cromico (III^a), dalle miscele d'ossidi di Terre rare (V^a), e quale notevole influenza possa esercitare l'aggiunta di elementi varii al catalizzatore. Credo perciò non privo di interesse, e mi riservo di farlo in seguito, studiare il comportamento di miscele a proporzioni variabili di due catalizzatori.

***

Nel corso di queste esperienze mi sono occupato di determinare quantitativamente la natura dei prodotti che prendono origine nella reazione.

Come avevo già fatto notare, e come pure hanno osservato Reinders e Cats, si formano coi gas svolti nella reazione delle *nebbie* a reazione acida, che si assorbono con grandissima difficoltà con l'acqua, l'alcali od altri liquidi, e tale difficoltà è tanto maggiore quanto più rapida è la corrente gassosa attraverso gli apparecchi di assorbimento.

Dopo numerosissimi tentativi sono riuscito ad ottenere la raccolta completa di tali prodotti usando come liquido di assorbimento dell'acido solforico concentrato, contenuto in un apparecchio a bolle di Lunge: ne sono sufficienti pochi centimetri cubici per trattenere completamente tali nebbie, e se forte è la corrente gassosa durante la esperienza si possono disporre in parallelo due o tre tubi per avere l'assorbimento completo. Ad esperienza finita si diluisce con precauzione l'acido solforico con acqua distillata, avendo cura di raffreddare fortemente il liquido durante la diluizione per evitare con un eccessivo riscaldamento, lo sviluppo di vapori nitrosi. Tutta la soluzione ottenuta si porta a volume, e su parti aliquote di essa si può determinare l'azoto totale col metodo di Schult-Tiemann, quello ammoniacale col Kjelhdal, e finalmente per titolazione con $KMnO_4$ l'acido nitroso formatosi.

Dai risultati così ottenuti, e dei quali riferirò ampiamente in una

prossima nota, risulta che a temperatura relativamente bassa si ha una perdita in azoto non trascurabile: essa diventa generalmente minore coll'aumentare delle velocità dei gas attraverso al catalizzatore ed a parità di altre condizioni è maggiore per quei catalizzatori la cui azione si esercita a temperatura più elevata.

Padova, Laboratorio di Chimica docimastica e tecnologica della Regia Scuola d'applicazine per gli ingegneri.

Essenza della Santolina Chamae-cyparissus. Formula del Santolinen-one $C^{10}H^{16}O$.

Nota III di L. FRANCESCONI e P. SCARAFÌA.

Nella nota precedente [1] fu dimostrato che per azione della idrossilammina libera sulla essenza di S. Ch. si tormano i seguenti composti:

1° Una idrossilamminossima di un composto carbonilico $C^{10}H^{16}O$.

2° Una ossima del medesimo composto.

3° Una ossima diversa dalla precedente, corrispondente ad un altro composto carbonilico.

4° Una idrossilammina semplice.

Si riottengono pure il Terpene ed altri componenti l'essenza, inalterati.

Le proprietà del primo composto sono le seguenti:

Cristallizza in grossi prismi massicci, lucenti, pochissimo solubile in acqua a freddo, poco a caldo; più solubile in alcool, più ancora in etere ed in etere acetico. Fonde a 190° e per riscaldamento a temperatura alquanto superiore si trasforma in un miscuglio dei suoi prodotti di ossidazione e di riduzione, cioè in una Diossima ed una Amminossima. L'acido nitroso vi agisce come ossidante e dà la Diossima, che si forma anche per azione dell'ossigeno dell'aria sulla soluzione alcoolica della base. Riduce il Fehling previo riscaldamento con acido cloridrico diluito.

La formazione dell'Idrossilamminossima dimostra:

1° Che nella essenza della S. Ch. è contenuto un composto carbonilico, probabilmente un chetone della formula $C^{10}H^{16}O$.

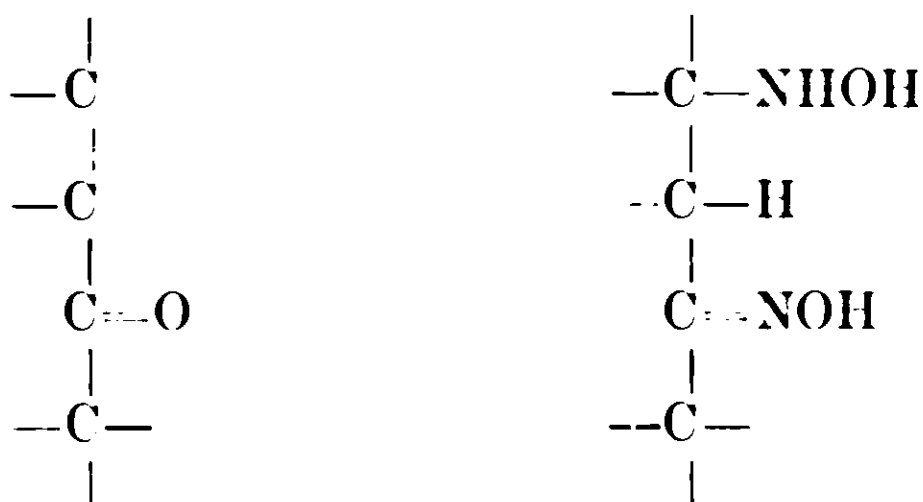
(1) G. Ch. It. **1912, 1. p. 297.**

2º Che detto chetone ha almeno un doppio legame e quindi è a catena aperta con due doppi legami, od a catena chiusa, monociclico non saturo con un solo doppio legame.

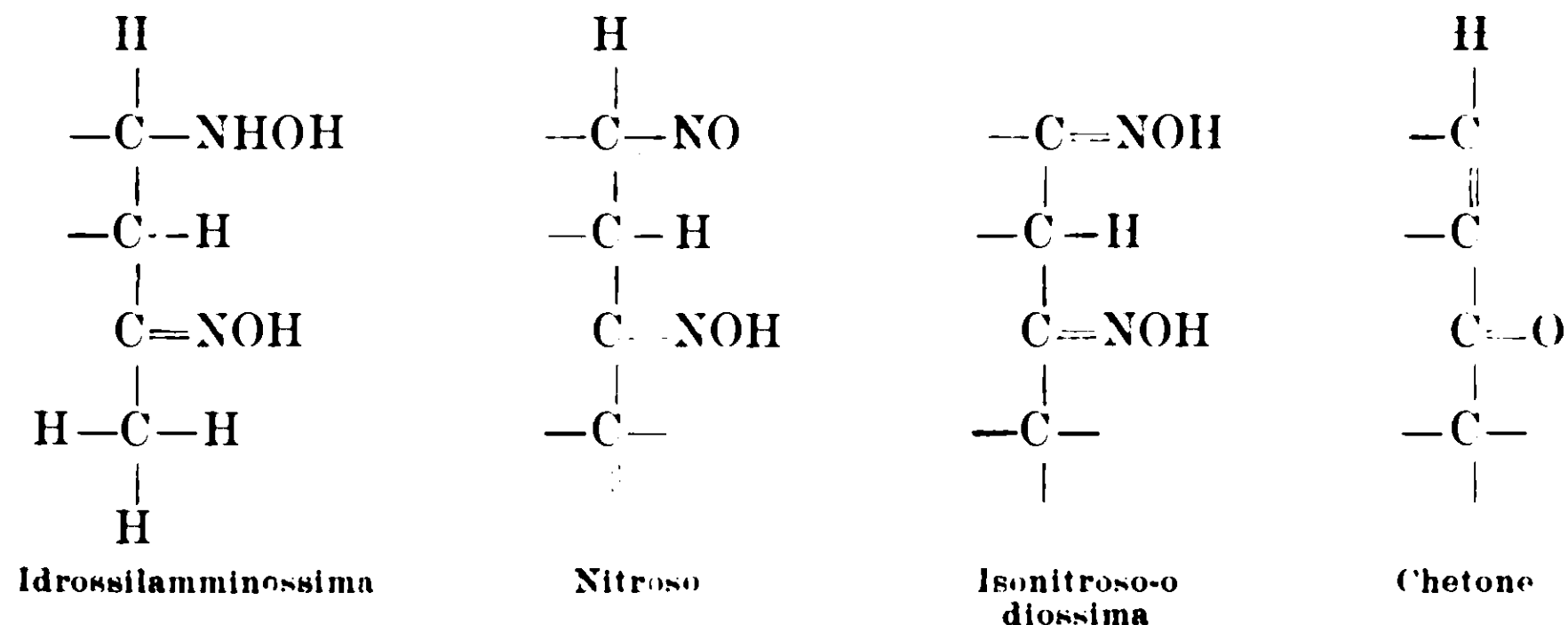
3º Che il doppio legame sta fra due atomi di carbonio in posizione β γ rispetto al carbonile *(α)*.

D' altra parte, il carbonile è chetonico, non aldeidico, dato che l' essenza non colora che stentatamente il reattivo di Schiff e non si combina facilmente col bisolfito.

Quindi lo scheletro del chetone intorno al carbonile e la costituzione del composto idrossilamminossimico risulterebbero le seguenti

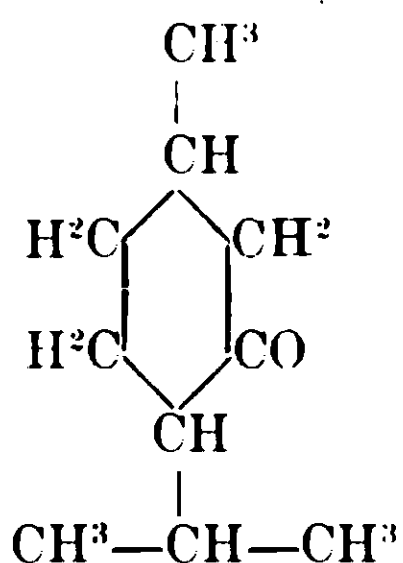
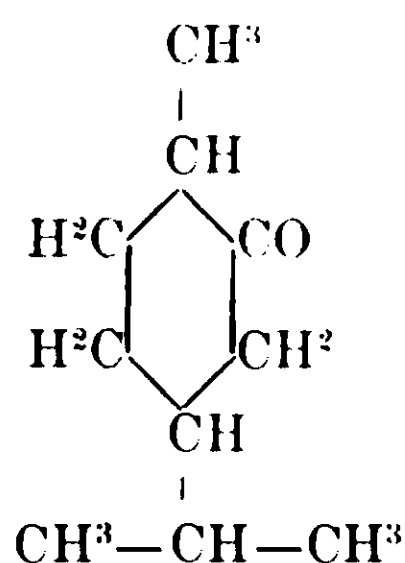
```
    |              |
   —C             —C—NHOH
    |              |
   —C             —C—H
    |              |
    C=O            C=NOH
    |              |
   —C—            —C—
    |              |
```

essendo di regola che il gruppo idrossilamminico vada in posizione γ rispetto a quello ossimico.

Ora, l' idrossilamminossima con gli ossidanti si trasforma in un prodotto nitroso che per tautomeria si cambia in un isonitroso (ossimico). Invero detto nitroso dà un dibenzoilderivato ed è solubile negli alcali e negli acidi, non dà soluzioni colorate, nè si colora in azzurro quando fonde, non dà la reazione di Liebermann. Quindi il carbonio contenente il gruppo nitroso formatosi per ossidazione dell' idrossilamminico, dev' essere attaccato almeno ad un atomo di idrogeno, ossia dev' essere secondario o primario, e gli schemi delle formule del composto idrossilamminossimico, diossimico e del chetone intorno al carbonile si completano nel modo seguente.

```
   H              H                                H
   |              |                                |
  —C—NHOH        —C—NO          —C=NOH            —C
   |              |              |                 ||
  —C—H           —C—H           —C—H              —C
   |              |              |                 |
   C=NOH          C=NOH          C=NOH             C=O
   |              |              |                 |
 H—C—H           —C—            —C—               —C—
   |              |              |                 |
   H
Idrossilamminossima   Nitroso   Isonitroso-o      Chetone
                                diossima
```

Ciò premesso, veniamo alla formula del chetone.

Si ammetta che il chetone contenga il nucleo esametilenico con i due gruppi alchilici (metilico, isopropilico) in posizione para, come la maggior parte dei chetoni monociclici non saturi naturali e con tale ipotesi, in base al comportamento chimico della idrossilamminossima, si può dedurre la formula di costituzione del chetone. Infatti:

I chetoni esametilenici con un doppio legame ed i due gruppi alchilici in posizione para, si derivano dai due chetoni saturi seguenti:

```
         CH3                              CH3
          |                                |
          CH                               CH
        /    \                           /    \
    H2C        CH2                   H2C        CO
     |          |                     |          |
    H2C        CO                    H2C        CH2
        \    /                           \    /
          CH                               CH
          |                                |
   CH3—CH—CH3                       CH3—CH—CH3
```

1 metil-4 isopropil-mentan-3-one. **1 metil-4 isopropil-mentan-2-one.**

da ognuno dei quali spostando il doppio legame derivano sette isomeri. Scartando, per ii nostro chetone, le formule che non contengono il doppio legame in posizione $\beta\ \gamma$ rispetto al carbonile, rimangono da prendersi in considerazione tre isomeri di struttura *menten-oni*, per ognuno dei due mentanoni, ossia 6 isomeri in tutto.

1° Il Δ 4-8 menten-3-one. Questa formula appartiene al pulegone (chetone della *Menta-pulegium*). Evidentemente non può essere il nostro chetone perchè il suo carbonio β è terziario, e d' altra parte il pulegone dà due idrossilamminossime che fondono diversamente dalla nostra (quella del Semmler a 118°, l' altra del Cusmano a 143°) e dànno entrambe per ossidazione un nitroso composto bleu.

2° Il Δ 1-menten-3-one. Questa formula si deve pure escludere perchè il carbonio β è terziario; essa si attribuisce al calamintone (nell' olio di *Calaminta-nepeta*) di cui si conosce l' ossima fusibile a 88° e che non dà idrossilamminossima, la quale d' altronde dovrebbe dare per ossidazione un nitroso bleu.

3° Il Δ 4-menten-3-one; formula del mentenone. Non è il nostro, perchè l' ossima f. 66°-67°; e non dà idrossilamminossima probabilmente perchè il carbonio col doppio legame e adiacente al carbonile

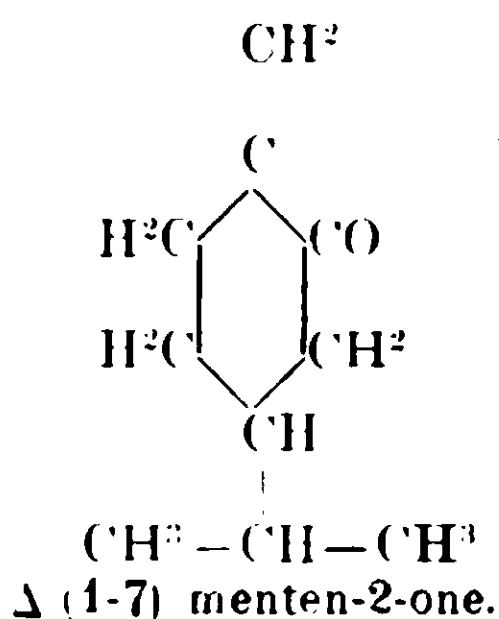
è legato al gruppo isopropilico, il quale ostacola l'addizione dell' idrossilammina.

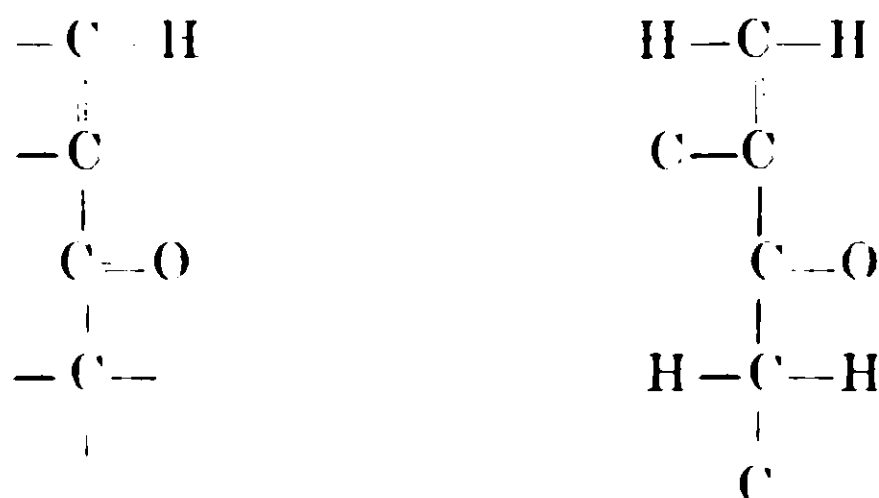
4° Il Δ 3-menten-2-one è il carvenone (si ottiene dal diidrocarvone con gli acidi minerali). Non corrisponde al nostro per le proprietà fisiche dei suoi derivati, chè l' idrossilamminossima fonde a 163° e dà per ossidazione un nitroso bleu, essendo il carbonio 3 terziario.

5° Il Δ 6-menten-2 one è il carvotanacetone (nell'olio di Tuja e per riscaldamento del tanacetone). Non è il nostro perchè dà due idrossilamminossime ; una attiva, fus. 95°-97°, l'altra inattiva, fus. 155°-62° : e due ossime ; l'attiva, fus. 75°-77°, l' inat, fus. 92°.

Rimarrebbe quindi per il nostro chetone, in base alla ipotesi ed ai fatti sperimentali, la formula seguente

```
            CH²
            ‖
            C
          /   \
     H²C         CO
       |         |
     H²C         CH²
          \   /
            CH
            |
     CH³ — CH — CH³
```

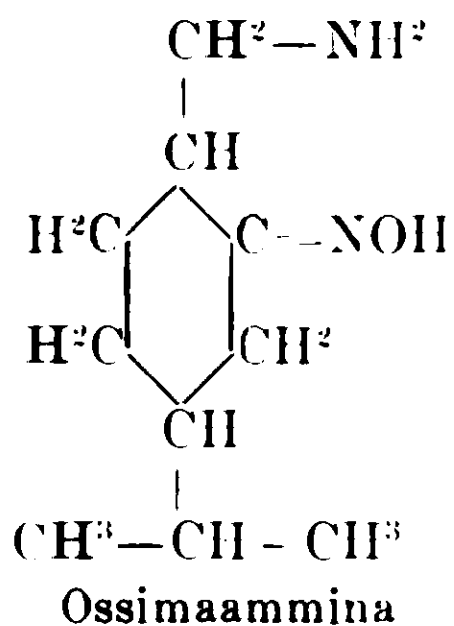
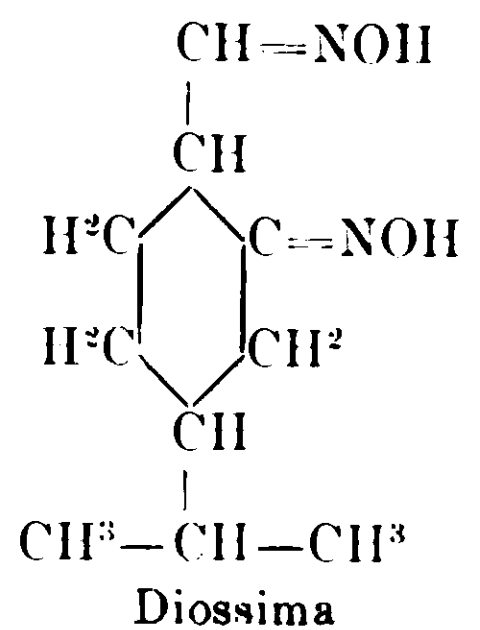
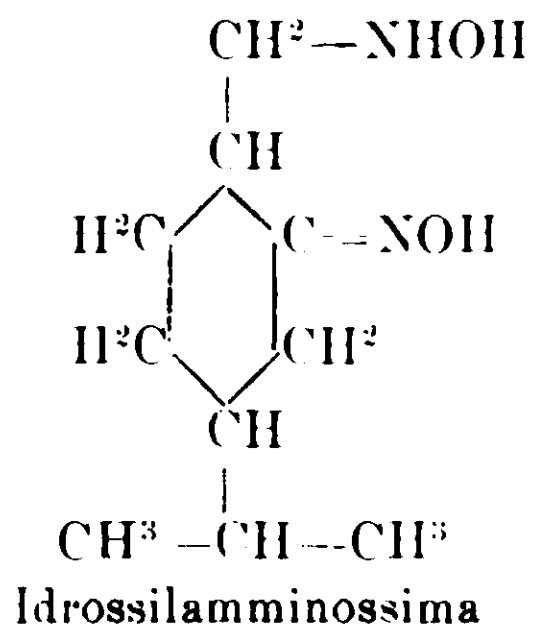
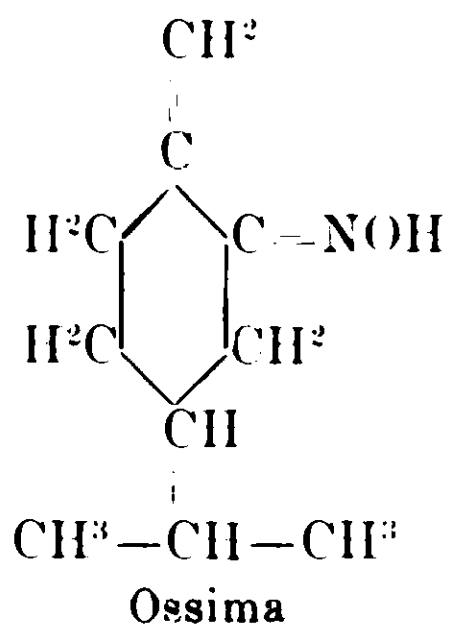
Δ (1-7) menten-2-one.

la quale comprende lo schema intorno al carbonile, poc' anzi dimostrato.

```
 — C   H             H — C — H
   ‖                     ‖
 — C                 C — C
   |                     |
   C — O                 C — O
   |                     |
 — C —               H — C — H
   |                     |
                         C
```

Detta formula fu attribuita dal Baeyer ad un chetone che ottenne dal bisnitrosocloruro del tetraidrocarvone ed a cui diè il nome di Terpenone. Di esso però non si conoscono derivati tranne il semicarbazone fus. 224°).

Le formule dei suoi derivati, per azione dell' idrossilammina, sarebbero pertanto le seguenti

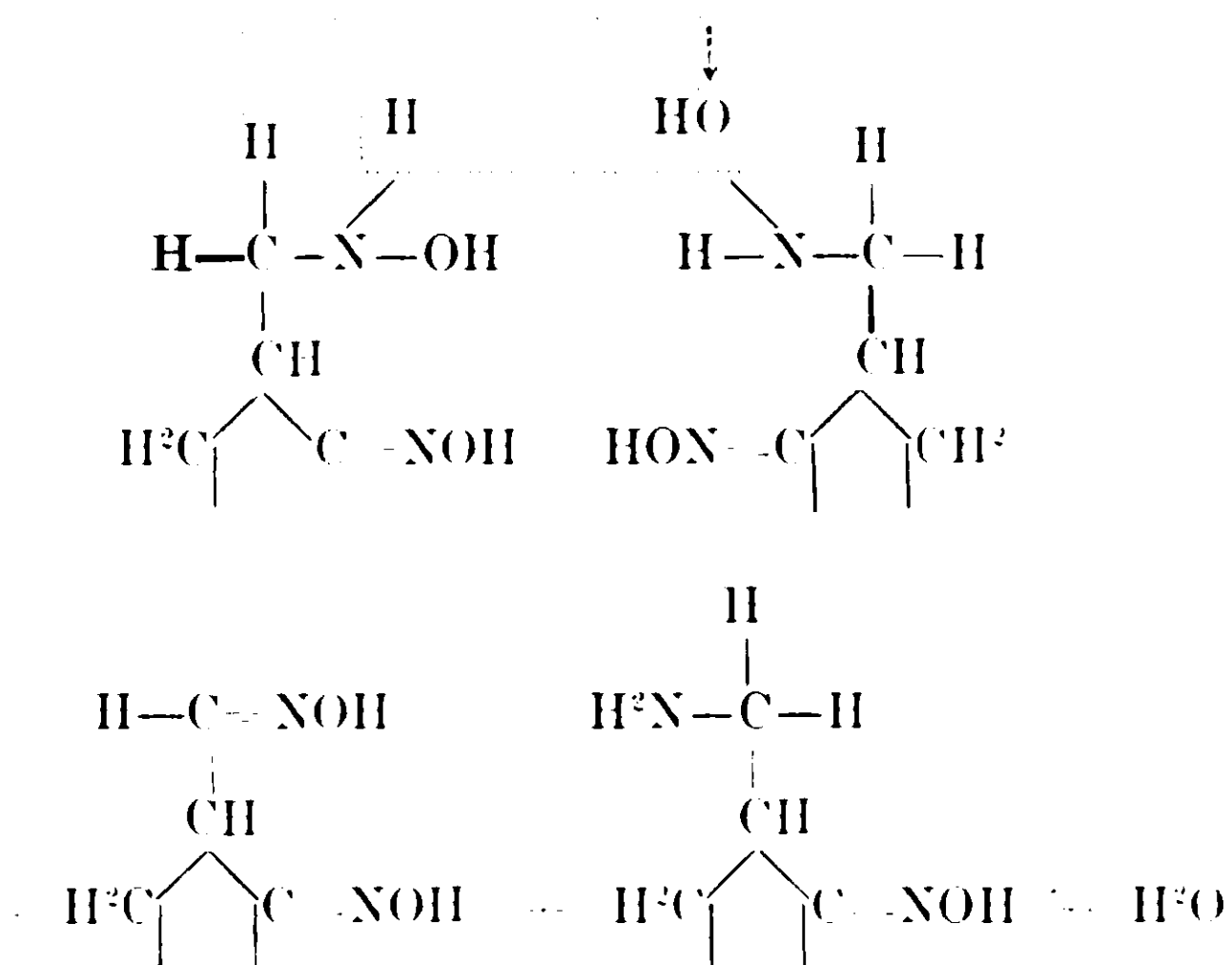
```
       CH2                 CH2—NHOH              CH=NOH
       ‖                   |                     |
       C                   CH                    CH
   H2C/ \C—NOH         H2C/ \C—NOH           H2C/ \C=NOH
   H2C\ /CH2           H2C\ /CH2             H2C\ /CH2
       CH                  CH                    CH
       |                   |                     |
 CH3—CH—CH3          CH3—CH—CH3            CH3—CH—CH3
```

Ossima — Idrossilamminossima — Diossima

```
       CH2—NH2
       |
       CH
   H2C/ \C—NOH
   H2C\ /CH2
       CH
       |
 CH3—CH—CH3
```

Ossimaammina

Con la formula deli' idrossilamminossima andrebbe d' accordo anche il suo comportamento col calore: invero il suo gruppo idrossilamminico è attaccato ad un carbonio primario e perciò si distinguerebbe dalle consimili secondarie per una più facile attitudine ad ossidarsi e ridursi; il che essa fa simultaneamente trasformandosi in composto diossimico ed aminossimico mediante il calore.

```
       H    H              HO       H
       |   /                 \      |
    H—C—N—OH              H—N—C—H
       |                         |
       CH                        CH
  H2C/   \C—NOH       HON—C/   \CH2
```

```
                                  H
                                  |
 H—C=NOH                    H2N—C—H
   |                              |
   CH                             CH
 H2C/ \C—NOH        +       H2C/ \C—NOH      +     H2O
```

Con esperienze ulteriori, da farsi sul chetone, allorchè si potrà riottenere inalterato dai suoi composti o separare direttamente dagli altri componenti dell' essenza della S. Ch., si vedrà se la formula così dedotta è giusta o dovrà modificarsi.

Per ora è certo che i caratteri dei suoi derivati non coincidono con quelli di alcun chetone, della sua formula, conosciuto. Non escludiamo però che il nostro chetone possa essere un loro stereoisomero, e che le differenze fra le proprietà fisiche si debbano attribuire a stereoisomeria più che a isomeria strutturale.

Cagliari — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39.

Sull'idrolisi del nitrato di bismuto

Nota di A. QUARTAROLI

(Giunta il 12 novembre 1912).

La decomposizione idrolitica del nitrato di bismuto, già nota a Libavius, venne ampiamente studiata fino dal principio del secolo scorso da molti AA. i quali cercarono di mettere in relazione la composizione dei precipitati ottenuti colle condizioni di diluizione, di temperatura, di acidità della soluzione addizionata di acqua ([1]). Più recenti e notevoli sono le ricerche di Allan ([2]) e di Rutten ([3]) i quali hanno studiato il problema col sussidio della regola delle fasi.

Tuttavia nella trattazione di un argomento cosi noto e studiato da tanti Autori, si riscontrano molte lacune, specie relativamente alle circostanze che determinerebbero la precipitazione. Anzitutto nulla si sa intorno all'idrolisi del nitrato di bismuto in soluzioni contenenti quantità di acido nitrico sufficiente a impedire la precipitazione; anzi implicitamente si ammette che in queste condizioni non vi sia idrolisi apprezzabile: ipotesi questa del tutto arbitraria e come vedremo non rispondente ai fatti. Si afferma poi in tutti i testi che le soluzioni di nitrato di bismuto contenenti un insufficiente eccesso di acido nitrico precipitano per aggiunta di acqua perchè i prodotti dell'idrolisi sono poco solubili, senza che siasi indagato la ragione di un fenomeno che è eccezionale rispetto agli altri casi studiati nei quali non si ha mai un *aumento assoluto della concentrazione* dei prodotti dell'idrolisi. Ora questo fenomeno della precipitazione per diluizione oltrepassa per importanza un semplice caso d'idrolisi di un sale, poichè si presta a lumeggiare una serie di fenomeni pressochè ignoti: quelli relativi alla dissociazione graduale delle basi poliacide e in generale alle precipitazioni causate dall'idrolisi. Infatti nel mentre abbondano le ricerche teoriche e sperimentali sulla dissociazione graduale degli acidi polibasici ([4]), quasi nulla sappiamo

([1]) Per la bibliografia su tale argomento V. Rutten-Zeit. für Anorg. *30*, 342, 1902. Abogg. Haudbuch der An. III, pag. 665.
([2]) Allan — J. Am. Chem. Soc. *25*, 307, 1903.
([3]) Rutten — loc. cit.
([4]) Ostwald — Zeit. f. Phys. Ch. 9. 553; Trevor id. *10*, 3; Noyes id. 11, 495; Smith id. *25*. 144; Wegscheidor-Monatshefte d. Chem. 23, 599 ecc. ecc.

sulla dissociazione graduale delle basi poliacide, specie inorganiche. Si conoscono solo alcune determinazioni relative a pochi sali basici di diammine ([1]). E non è difficile comprendere le ragioni di una tale lacuna. Le poche basi poliacide inorganiche solubili in acqua, non sono le più adatte a mettere in evidenza tale probabile dissociazione graduale poichè per l'aggiunta di acidi in difetto si comportano pressochè come se in soluzione esistesse il sale neutro e la base completamente libera. Ciò che non basta certo per escludere una dissociazione graduale nelle basi, poichè anche fra gli acidi noi troviamo casi simili: p. es. le soluzioni di bisolfati si comportano presso a poco come se esistesse solfato neutro e acido libero. Le altre basi poliacide si prestano male a ricerche dirette perchè insolubili: l'idrolisi dei rispettivi sali può fornire una costante di dissociazione che viene riferita alla base senza tener conto di un'eventuale dissociazione graduale e che perciò non rappresenterà che una risultante di due o più costanti.

Lo studio delle soluzioni di nitrato di bismuto, da questo punto di vista, se presenta da una parte varie difficoltà, dall'altra può fornire dati assai utili per l'accennata questione.

Le costanti di dissociazione dell'idrato di bismuto sono certo estremamente piccole e l'idrolisi del nitrato di bismuto, anche in soluzioni con notevole eccesso di acido nitrico, è evidentissima come dimostreremo. Le difficoltà che s'incontrano in questo studio sono particolarmente le seguenti: impiegando i metodi basati sulla conducibilità elettrica noi dovremo sempre agire, per evitare precipitazioni, in presenza di un notevole eccesso di acido nitrico: ora la conducibilità di questo, sia per trovarsi in detto eccesso, sia per la forte dissociazione e la presenza dell'ione idrogeno è di tanto superiore a quella del nitrato di bismuto che riesce malagevole, a una forte diluizione, stabilire il contributo di quest'ultimo alla conducibilità specifica della diluizione. Non solo, ma a causa dell'idrolisi stessa si formeranno e coesisteranno insieme cogli ioni Bi, anche ioni BiOH, BiO_2H_2 ecc. di diversa mobilità elettrolitica e formanti con NO_3 sali diversamente dissociati.

Vedremo però che nel mentre le esperienze di conducibilità già per se stesse ci forniscono la prova di un'idrolisi che va rapidamente

([1]) Bredig — Zeit. f. Phys. C. 13, pag. 213 e 313.

crescendo con la diluizione (anche senza che avvenga precipitazione), integrate con esperienze atte a stabilire la concentrazione dell'ione H, ci permettono di vincere tali difficoltà ed ottenere, in via sufficientemente approssimativa i dati necessari per la trattazione del proplema. Le esperienze di conducibilità elettrica, data la rapidità di esecuzione, consentono poi di eseguire misure anche sopra soluzione leggermente, soprassature cogliendo così certi massimi di concentrazione delle sostanze idrolizzate prima che intervenga la precipitazione.

A studiare nel modo più completo e con tutti i metodi possibili d'indagini il problema propostomi, avevo iniziato anche ricerche crioscopiche allo scopo di determinare la dissociazione di Bi $(NO_3)_3$ senza bisogno di misurare la conducibilità a diluizione sufficiente per la dissociazione eompleta, impossibile a farsi in questo caso per la trasformazione di Bi in BOH ecc. Se non che oltre al dubbio che l'idrolisi a temperatura bassa (poichè sarebbe stato malagevole eseguire determinazioni di conducibilità vicino alla temperatura di congelamento e addirittura impossibile determinazione di C_H) potesse variare, si manifestano per le soluzioni di nitrato di bismuto, in modo salientissimo sì da meritare un particolare studio, quei fenomeni di formazione d'idrati in soluzione acquosa, studiati dal Bioltz [1] e con grande ampiezza da H. Iones [2].

Riferiamo anzitutto i risultati delle esperienze di conducibilità eseguiti sopra soluzioni di nitrato di bismuto. Queste furono preparate partendo da nitrato basico di bismuto puro e acido nitrico; la percentuale di bismuto e acido nitrico totale veniva poi determinata coi noti metodi.

In alcune delle soluzioni preparate la quantità di acido nitrico era insufficiente a impedire la precipitazione per diluizione. In tal caso si osserva esistere sempre una diluizione alla quale si ridiseloglie il precipitato. Tale ridiscioglimento del resto si verifica anche trattando il nitrato neutro di bismuto con quantità sufficiente di acqua. [3]

[1] Biltz - Zeit. f. Phys C. *40*, 217 (1902).
[2] Jones - Hidrates in Aqueous solution - Carnegie Institution of Washington 1907.
[3] Antony e Gigli - Gazz. Chimica Ital. XXVIII pag. 245.

Tale intervallo fra la precipitazione e il ridiscioglimento diminuisce aumentando l'eccesso di ac. nitrico fino a scomparire.

Se p. es. prendiamo una soluz. contenente il bismuto alla concentr. 0,159 (riferendo alla gr. molecola) e l'acido nitrico in eccesso alla concentraz. 0,693 comincia la precipitaz. quando si porta con acqua a v = 3; tale precipitaz. è assai notevole fra v = 10 e v = 20; diminuisce a v = 25; è pressochè nulla a v = 30. In queste soluzioni si potevano perciò fare determinazioni a piccola e forte diluzione, ommettendo l'intervallo entro al quale avveniva la partecipazione.

Le esperienze di conducibilità elettriche furono fatte coi soliti apparecchi; data la forte differenza di conducibilità fra le varie soluzioni adoperate, vennero impiegate, secondo il caso, due cellule della capacità 0,3570 e 27,97. S'impiegò acqua ridistillata su barite e permanganato di conducibilità inferiore a $3,10^{-6}$; ciò che era più che sufficiente per queste ricerche.

L'esperienze vennero eseguite a 25°; temperatura conveniente anche per la determinazione di C_H.

Alle esperienze sopra soluzioni di nitrato di bismuto e ac. nitrico, furono premesse misure di conducibilità di soluzioni di solo ac. nitrico pure a 25°, necessarie per stabilire poi per differenza il contributo alla conducibilità di $Bi(NO_3)_3$.

Nella tavola seguente riportiamo i risultati di tali esperienze. v indica il volume nel quale si trova disciolta la gr. molecole, C la conducibilità specifica, μ la molecolare

Soluzioni di acido nitrico.

v	c	μ	v	c	μ
1	0,3314	331	32	0,01269	406
2	0,1770	354	64	0,00647	414
4	0,0920	368	256	0,000163	418
8	0,04819	385	∞	—	»
16	0,02467	394			

Le interpolazioni pei casi intermedi (da farsi naturalmente fra le resistenze) da $v=16$ in su possono farsi aritmeticamente, con errore trascurabile. A diluzione inferiore, colla cellula impiegata (capacità 27,97) notavo rispett. a $v=1, 2, 4, 8, 16$ le resistenze 84,4; 158; 304; 580; 1117,8 ohm. Le interpolazioni si facevano fra $v=1$ e $v=4$ colla formola $\omega = 10{,}4 + 74{,}2\,v - 0{,}2\,v^2$; fra 4 e 16 colla formula $\omega = 23{,}019 + 70.87\,v - 0{,}156\,v^2 = 0$. Dividendo la capacità della cellula per ω si otteneva la conducibilità alla diluizione voluta. Col metodo grafico si ottenevano valori assai vicini a quelli ottenuti con detta formola che tuttavia ho riportato per dare più esatto conto e permettere il controllo delle cifre.

I. *Soluzione di nitrato di bismuto.*

La prima soluzione esaminata conteneva nitrato di bismuto alla concentrazione 0,2563 (riferendo al solito all'intera gr. molecola); la concentrazione dell'eccesso di ac. nitrico (supponendo $Bi(NO_3)_3$ non idrolizzato) era 0,911.

Da questa soluzione ne venne preparata una seconda, che chiameremo I aggiungendo a 100 cc. della prima, 50 cc. di ac. nitrico normale a portando con acqua a 100 cc.; e una terza che indicheremo con Ib, aggiungendo a 100 cc. della prima un egual volume di ac. nitrico normale.

Nella soluzione originale si formava già un lieve precipitato a $v = 4$, ma l'estrema lentezza della precipitazione consentiva una determinazione anche a questa diluizione. A maggior diluizione si aveva rilevante precipitazione che scompariva a $v = 30$.

Nelle tavole seguenti con v s'indica il volume al quale con acqua si portava la soluzione ($v = 1$ indicando la soluzione stessa); con C la conducibilità specifica della soluzione; con C' il contributo portato ad essa dall'eccesso di acido nitrico, calcolato nel modo detto; con Δ la differenza, cioè il contributo portato dal nitrato di bismuto, con μ la conducibilità molecolare dedottane per $Bi(NO_3)_3$.

Soluzione Iª

v	c	c′	Δ	μ
1	0,3394	0,3230	0,0164	63,9
2	0,1960	0,1680	0,0280	218
3	0,1431	0,1177	0,0254	297
4	0,1127	0,0894	0,0233	363
30	0,02044	0,01314	0,00730	819
60	0,01080	0,00670	0,00410	936
120	0,00543	0,00337	0,00206	964

Soluzione Iª-a

v	c	c′	Δ	μ
1	0,2715	0,2521	0,0194	151
1,5	0,1918	0,1734	0,0184	215
2	0,1506	0,1327	0,0179	279
3	0,1050	0,5902	0,0148	346
15	0,02611	0,01983	0,00628	734
30	0,01382	0,01003	0,00379	886
60	0,00702	0,00509	0,00193	903

Soluzione Iª-b

v	c	c′	Δ	μ
1	0,3349	0,3268	0,0081	63,2
1,5	0,2417	0,2277	0,0140	163
2	0,1869	0,1746	0,0123	191
3	0,1312	0,1194	0,0118	276
15	0,03138	0,02615	0,00523	612
30	0,01672	0,01325	0,00347	812
60	0,00856	0,00680	0,00176	823

II *Soluzione di nitrato di bismuto.*

Venne preparata una soluzione contenente una quantità più rilevante di nitrato di bismuto e minor quantità di acido nitrico della I.; le concentrazioni erano infatti rispett. 0,4093 e 0,8521. Naturalmente per diluizione si aveva abbondante precipitato, il quale formavasi in tutto l'intervallo da v = 2 a v = 45.

Con IIa indicheremo una soluzione ottenuta aggiungendo alla precedente un egual volume di ac. nitrico normale; con IIb un'altra soluzione ottenuta aggiungendo a 100 cc. dalla II a, 50 cc. di ac. nitrico normale e portando a 200 cc.

Soluzione II^a

v	c	c'	Δ	μ
1	0,3172	0,2876	0,0296	72,2
1,5	0,2409	0,1993	0,0416	151
2	0,1929	0,1525	0,0404	196
50	0,01411	0,00704	0,00707	863
100	0,00753	0,00353	0,00400	977
200	0,00420	0,00200	0,00200	1073
400	0,00204	0,00089	0,00115	1123

Soluzione II^a-a

v	c	c'	Δ	μ
1	0,3230	0,3098	0,0132	64,8
2	0,1847	0,1648	0,0199	194
3	0,1315	0,1126	0,0189	278
25	0,02124	0,01495	0,00629	769
50	0,01126	0,00764	0,00362	884
100	0,00578	0,00385	0,00193	941
200	0,00292	0,00191	0,00101	989

Soluzione IIª-b

v	c	c'	Δ	μ
1	0,2636	0,2543	0,0093	90,8
2	0,1426	0,1291	0,0135	263
4	0,07726	0,06740	0,00986	384
25	0,01491	0,01164	0,00327	798
50	0,00763	0,00592	0,00171	835
100	0,00390	0,00297	0,00093	908

Darò breve cenno di qualche esperienza eseguita per mettere in particolare evidenza la diminuzione della conducibilità di $Bi(NO_3)_3$ per influenza dell'accesso di ac. nitrico.

In 4 soluzioni contenenti $Bi(NO_3)_3$ alla concentrazione 0,155 e acido nitrico in eccesso rispettivamente alle concentrazioni 0,4025 ; 0,5025 ; 0,6025 ; 0,7025 si sono ottenuti rispett. per μ i valori 208, 166, 134, 122. In altre quattro con $Bi(NO_3)_3$ alle concentraz. 0,2043 e HNO_3 alle conc. 0,5021 ; 0,6021 ; 0,7021 ; 0,9021 si sono ottenuti per μ i valori 155 ; 125 ; 90,6 ; 60,0.

Tutte le cifre sopra riportate sono sufficienti a dimostrare che nella diluizione delle sopradette soluzioni (nonostante che pei valori di *v* riportati non intervenga nessuna precipitazione) si produce, anche in presenza di un notevole eccesso di acido nitrico una fortissima idrolisi.

Per le ragioni prima accennate riuscirebbe difficile stabilire la mobilità elettrolitica dell'ione Bi. Bisognerebbe agire in presenza di un forte eccesso di acido nitrico e determina la conducibilità di soluzioni contenenti quantità decrescenti di $Bi(NO_3)_3$ fino a grandi diluizioni, pur mantenendo sempre altissima la concentrazione dell'acido nitrico. Con ciò si giunge ben presto a una soluzione nella quale il contributo alla conducibilità di $Bi(NO_3)_3$ è aflatto trascurabile di fronte a quello di HNO_3.

Ma per ragioni di analogia non si può certo commettere errore rilevante ammettendo tale mobilità come compresa fra 60 e 70 alla temp. di 25° (ben inteso per $^1/_3$ Bi) [1]. Io ho ammesso tale limite,

[1] Bredig. Zeit. f. Phys. C. 13 pag. 191

ma è facile oontrollare che anche prendendo i più larghi limiti 50-80 le conclusioni generali delle mie ricerche restano inalterate.

Quindi supponendo $Bi(NO_3)_3$ completamente dissociato μ dovrebbe oscillare fra 384 e 414, tenuto conto che la mobilità di NO_3 a 25° è circa 68. Ora emerge dalle cifre sopra riportate che tale cifra è subito raggiunta per diluizioni non forti e proseguendo la diluizione arriva fino al triplo di detta cifra.

Inoltre si ha per deboli diluizioni un *aumento assoluto* della conducibilità specifica di $Bi(NO_3)_3$ ciò che non può intervenire per nessun elettrolita se non v'è idrolisi.

Finalmente la rilevante diminuzione della conducibilità spettante a $Bi(NO_3)_3$ per aumento dell'eccesso di acido nitrico è un'altra prova dell'idrolisi (1) poichè si vede subito (e avremo occasione di dimostrarlo esattamente in seguito), data l'entità della diminuzione, che essa non può essere attribuita solo a retrocessione di dissociazione per l'eccesso degli ioni NO_3.

Esperienze comparative aggiungendo KNO_3 invece che altro HNO_3 oltre che non indispensabili potendosi egualmente, come vedremo, raggiungere lo scopo, sarebbero state d'esito dubbio per la probabilità che KNO_3 e $Bi(NO_3)_3$ formassero sali complessi come p. es. avviene fra KNO_3 e $Pb(NO_3)_2$ (2).

Le esperienze atte a misurare C_H (concentraz. dell'ione idrogeno) come s'è detto, sono necessarie non solo per misurare esattamente il grado d'idrolisi, ma perchè, messe in relazione coi dati precedenti ci permettono il calcolo della costante di dissociazione di $Bi(NO_3)_3$ e tutti i dati neeessari per comprendere l'andamento dell'idrolisi colla diluizione.

Come mezzo per la determinazione di C_H fu prescelto la catalisi dell'acetato di metile, il più adatto in questo caso essendo egualmente applicabile per soluzioni diluite e concentrate.

La precipitazione che interviene durante la titolazione con potassa decinormale non porta danno alcuno in riguardo all'apprezzamento degli aumenti di acidità, com'è provato dai valori ottenuti delle costanti, coincidenti entro i limiti degli errori di esperienza.

Le determinazioni vengono eseguite coi noti metodi, alla tempera–

(1) Salvadori. Gazz. Chimica Ital., XXX parte II, 544.
(2) Noyes e Le Blanc. Zeit. f. Phys. C. *6*, 381.

tura di 25^0, aggiungendo a 100 cc. di soluzione 4 cc. di acetato di metile; si prelevavano 10 cc. di soluzione e si titolava con potassa decinormale e fenolftaleina.

Le costanti venivano determinate colla formula

$$K = \frac{\log(A - a_0) - \log(A - a_n)}{0,4343\ tn}$$

essendo A il titolo finale; a_0 al tempo $t = o$; a_n al tempo t_n.

Parallelamente venivano fatte determinazioni di C_H sopra soluzioni nitriche. Si preparavano all'uopo soluzioni contenenti tanto acido nitrico quanto era l'eccesso di questo nella soluzione esaminata.

La differenza permetteva così, a qualsiasi diluizione di calcolare la quantità di acido nitrico resa libera dall'idrolisi. Data la maggior concentraz. di HNO_3 in confronto di $Bi(NO_3)_3$ e la forte dissociazione del primo non porta differenza apprezzabile calcolare tutto l'acido nitrico libero (cioè quello in eccesso più quello reso libero dall'idrolisi) come avente lo stesso grado di dissociazione calcolato per quello in eccesso.

Perciò indicando con K la costante ottenuta colla soluzione di $Bi(NO_3)_3$ e HNO_3, con K' quella ottenuta col solo HNO_3 in quantità equivalente all'eccesso, con P la concentraz. di detto acido nitrico in eccesso, si otteneva la concentraz. dell'acido nitrico reso libero dall'idrolisi come dato da

$$P\left(\frac{K - K_1}{K_1}\right)$$

Soluzione I.

Fu esaminata la stessa soluzione I delle esperienze di conducibilità, la quale conduceva, come si è detto il bismuto alla concentrazione 0,2563 e l'acido nitrico in eccesso alla concentrazione 0,9711.

Fu preparato inoltre una soluzione contenente solo acido nitrico alla concentrazione 0,9711. La determinazione a $v = 1$ fu oggetto di speciale attenzione e venne ripetuta varie volte, dovendo poi servire di base ai calcoli. Di esso riporto nella tavola che segue una determinazione pressochè coincidente con la media delle altre.

Nella prima colonna sono indicati i tempi; nella seconda i cc. di soda decinormale aggiunti, meno quelli della determinazione iniziale (cioè quelli corrispondenti all'acido acetico messo in libertà durante la reazione); nella terza il valore di 10^5 K.

Soluzione di nitrato di bismuto

v = 1

t	c.c.	K.10^5
30	6,5	599
80	14,9	593
140	22,4	602
250	30,7	600
∞	39,5	

Media 598,5

Id. v = 2

t	c.c.	K.10^5
60	7,4	344
180	18,4	347
300	26,0	350
500	32,7	347
∞	39,7	

Media 348

Id. v = 3

t	c.c.	K.10^5
80	7,2	250
200	15,7	250
400	24,4	245
700	33,1	252
∞	39,9	

Media 249

Soluztone acido nitrico

v = 1

t	c.c.	K.10^5
30	6,3	581
80	14,7	582
140	22,0	583
250	30,3	586
∞	39,4	

Media 583,0

Id. v = 2

t	c.c.	K.10^5
60	6,9	317
180	17,2	314
300	24,4	316
500	31,4	311
∞	39,8	

Media 314

Id. v = 3

t	c.c.	K.10^5
80	6,4	218
200	13,9	213
400	23,4	220
700	30,9	212
∞	40	

Media 21

Soluzione di nitrato di bismuto v = 30			Soluzione acido nitrico v = 30		
t	c.c.	$K.10^5$	t	c.c.	$K.10^5$
500	6,0	33,0	500	4,4	23,3
1200	13,1	33,1	1200	9,9	23,7
2000	19,4	33,1	2000	15	23,5
3000	25,2	33,0	3000	20	23,1
∞	40		∞	40	
		Media 33,0			Media 23,4

Id. v = 60			Id. v = 30		
t	c.c.	$K.10^5$	t	c.c.	$K.10^5$
1000	6,5	17,9	1000	4,7	12,4
2500	14,4	17,9	2500	10,4	12,1
4000	20,8	18,3	4000	15,3	12,0
6000	26,5	17,9	6000	21,1	12,5
∞	40		∞	40	
		Media 18			Media 12,2

Soluzione II.

Su questa soluzione, identica alla II delle esperienze di conducibilità, non venne eseguita la determinazione della costante poichè la forte concentrazione di $Bi(NO_3)_3$ causando una forte precipitazione di $Bi(OH)_3$ durante la titolazione, disturba la precisione di questa. Venne eseguita la determinazione a v=2 rappresentante approssimativamente la diluizione massima che precede la precipitazione e a v=50 la diluizione minima alle quali il precipitato si ridiscioglie.

Al solito venne esaminata pure la soluzione nitrica di concentrazione pari all'eccesso.

Soluzione $Bi(NO_3)$ v = 2		
t	c.c.	$K.10^5$
60	7,4	339
200	19,5	336
400	29,5	339
700	36,1	341
∞	39,8	

Media 339

Soluzione HNO_3 v = 2		
t	c.c.	$K.10^5$
60	6,7	277
200	17,3	283
400	27	283
700	34	275
∞	39,8	

Media 280

Id. v = 50		
t	c.c.	$K.10^5$
1000	8,8	24,8
2400	17,7	24,3
3900	24,7	24,6
5700	30	24,3
∞	40	

Media 24,6

Id. v. = 50		
t	c.c.	$K.10^5$
1000	4,7	12,4
2400	8,5	12,8
3900	12,9	13
5700	17,4	12,5
∞	40	

Media 12,7

Soluzione IIa

Soluzione $Bi(NO_3)_3$ v = 1			*Soluzione* HNO_3 v = 1		
t	c.c.	K.10^5	t	c.c.	K.10^5
50	9,9	570	50	9,6	554
120	19,7	565	120	19,4	559
200	27,1	571	200	26,7	558
300	32,6	570	300	32,2	555
∞	39,8		∞	39,7	
		Media 569			Media 556

Id. v = 2			Id. v = 2		
t	c.c.	K.10^5	t	c.c.	K.10^5
60	7,2	330	60	6,6	300
150	15,3	324	150	14,4	297
300	24,8	325	300	23,8	303
500	31,8	322	500	31,0	299
∞			∞		
		Media 325			Media 300

Id. v = 3			Id. v = 3		
t	c.c.	K	t	c.c.	K
100	8,3	232	100	7,3	202
250	17,2	226	250	16,0	205
500	27,5	233	500	25,6	205
800	33,7	232	800	32,3	207
∞	39,9		∞	39,9	
		Media 230			Media 205

Soluzione $Bi(NO_3)_3$ v = 25			*Soluzione* HNO_3 v = 25		
t	c.c.	$K.10^5$	t	c.c.	K.10
600	7,8	36,1	600	6,0	27,1
1500	16,7	36,0	1500	13,3	26,9
3000	26,6	36,4	3000	22,2	27,0
4500	32,0	35,8	4500	28,4	27,5
∞	40		∞	40	
		Media 36,1			Media 27,1

Id. v = 50			Id. v = 50		
t	c.c.	$K.10^5$	t	c.c.	$K.10^5$
1000	7,2	19,8	1000	5,1	13,6
2500	15,6	19,8	2500	11,4	13,5
4000	22,1	20,1	4000	17,0	13,9
6000	27,0	20,0	6000	22,7	14,1
∞	40			40	
		Media 19,9			Media 13,

Da questi dati si ricavano facilmente, nel modo detto, gli equivalenti di acido nitrico messi in libertà per idrolisi da una molecola di Bi $(NO_3)_3$.

Per es. nella soluzione I, v = 1, la proporzione 583:0,9711 = 598.5:x dà la concentrazione totale x=0,9968 dell'ac. nitr., e 0,9968—0,9711=0,0257 sarà la concentrazione dell'ac. nitrico reso libero nell' idrolisi. Essendo 0,2563 la concentrazione di Bi $(NO_3)_3$, sarà $\frac{0,0257}{0,02563}=0,1$ circa l'equivalente di ac. nitrico reso libero da una molec. di Bi $(NO)_3$.

Facendo il calcolo anche per le altre soluzioni si ottengono per detti equivalenti i valori indicati nel seguente prospetto:

Soluzione I.		Soluzione II.		Soluzione III.	
v = 1	0,100			v = 1	0,113
2	0,409	v = 2	0.439	2	0,366
3	0,578	50	1.949	3	0,551
30	1,540			25	1,594
60	1.800			50	2,000

Prendiamo ora a considerare la soluzione I a v = 1 nella quale è stato con particolare accuratezza determinato K. Siccome si ha $\mu = 63{,}97$ per Bi $(NO_3)_3$ e d'altra parte per una gr. mol. di Bi $(NO_3)_3$ si sono rese libere gr. mol. 0,1 di HNO_3 cui, alla concentrazione della soluzione compete un valore di $\mu^1 = \frac{335}{10} = 33{,}5$, resterà 63,97–33.5=30,47 come conducibilità molecolare spettante a una soluzione costituita quasi interamente di Bi $(NO_3)_3$ e in piccola parte di nitrati basici, Si supponga pel momento che tutto il bismuto sia in soluzione allo stato di Bi $(NO_3)_3$ e che a questo sale sia applicabile la legge di Ostwald [1]: discuteremo poi su tali premesse.

S'è detto che per Bi $(NO_3)_3$ completamente dissociato μ dovrebbe oscillare fra 381 e 411 (secondo la mobilità eleltrolitica dell'ione Bi).

Nel 1° caso la frazione dissociata sarebbe data da 30,47:384=0,0793; nel 2_0 da 34 47 : 414 = 0.0736.

La concentrazione dell'ione Bi sarà quindi:

$$0{,}2563 \times 0{,}0793 = 0{,}02032 \quad \text{nella I. ipotesi}$$
$$0{,}2563 \times 0.0736 = 0{,}01886 \quad \text{nella II ipotesi.}$$

La concentrazione di $(NO_3)_3$ sarà nella I. ipotesi

$$0{,}02032 + \frac{0{,}9711 \times 0{,}8}{3} = 0.2792$$

(0,9711 è la concentrazione di HNO_3 in eccesso; 0,8 la fraz. dissociata di HNO_3 a detta concentrazione).

Nella II ipotesi, si avrà, con calcolo analogo 0,2777.

Perciò la *costante di dissociazione* sarà:

$$\frac{0{,}02032 \times 0{,}2792}{0{,}2563 - 0{,}02032} = 0{,}0240$$

nella I. ipotesi e 0,0220 nella seconda.

[1] Nell'applicare a $Bi(NO_3)_3$ la legge di Ostwald si può considerare un'unica equazione (prodotto delle tre corrispondenti a ciascuna fase della dissociazione) solo che si supponga che gli ioni Bi NO_3, $Bi(NO_3)_2$ abbiano numero di trasporto compreso negli stessi limiti posti per l'ione Bi.

Si vede dunque che siamo ben lungi dal caso di un forte elettrolita, ciò che rende grandemente probabile l'applicabilità della legge di Ostwald. Pel nitrato di cesio che pure segue la legge di Ostwald (1) si ha K = 0,34 cioè un valore oltre a dieci volte superiore.

Fra i due valori 0,0220 e 0,0210 possiamo prendere il valore medio 0.0230. L'approssimazione è più che sufficiente per le deduzioni che dovremo trarne, specie poi perchè l'eventuale errore si attenua ancora nei rapporti,

Relativamente poi all'aver trascurato il fatto che $^1/_{10}$ del sale non è costituito di Bi $(NO_3)_3$, l'errore commesso è pure assai piccolo perchè approssimativamente uguale all'eventuale differenza fra la disssociaz. di BiOH $(NO_3)_3$ (o altri sali basici) e Bi $(NO_3)_3$ divisa per 10; e vedremo che tale differenza non è molto notevole, specie pel primo.

Volendo conoscere poi quale sarebbe la dissociazione di Bi $(NO_3)_3$ senza l'eccesso di ioni NO_3 provenienti da HNO_3 libero. ciò che può essere utile pel confronto con altri nitrati, basta risolvere l'equazione $\frac{x^2}{0,2563 - x} = 0,023$. Scartata la radice negativa che non ha senso in questo caso si ha che x (concentraz. ione Bi) è uguale a 0,0661. Siccome il bismuto totale ha la concentraz. 0,2563 si vede che la frazione dissociata sarebbè 0,26, cioè circa un quarto,

Tornando alla costante di dissociazione, essa può permetterci il calcolo di μ alle diverse diluizioni: la differenza fra il trovato ed il calcolato sarà in gran parte imputabile all'emissione di acido nitrico e in parte anche alla diversa dissociazione dai sali basici generati; siccome la determinazione di C_H ci permette di calcolare la prima, potremo così giudicare approssimativamente della dissociazione dei sali basici esistenti in soluzione.

Diamo come esempio il calcolo per la soluzione I alla diluizione v = 2. Se a questa diluizione la concentrazione dell'ione Bi s' indica con x, quella dell'ione $[(NO_3)_3]$ (2) sarà

$$\frac{0,4855 \times 0.82}{3} + x = 0,1327 + x$$

(1) Billitz - Zeit f. Phys. C. 40. 117.

(2) Gli ioni in soluzione sono semplicemente NO_3: ma per semplificare il calcolo considereremo la concentrazione dell' aggruppamento $(NO_3)_3$ al quale riferiremo tanto gli ioni NO_3 provenienti da HNO_3 che da Bi $(NO_3)_3$ in accordo alla nota precedente.

ove 0,4855 è la concentrazione di HNO_3 in eccesso a v = 2 ; 0,82 la porzione dissociata di questo. Dall'equazione

$$\frac{x\,(0,1327 + x)}{0,\,1282 - x} = 0,023$$

ricaviamo x = 0,01705. Onde la porzione dissociata dovrebbe essere $\frac{0.01705}{0,1282}$ = 0.134 della totale.

La conducibilità di Bi $(NO_3)_3$ completamente dissociata è 399 (prendendo la media di 384 e 414). Quindi la conducibilità calcolabile sarà

$$0,134 \times 399 = 52,56$$

Osserviamo in proposito come il piccolo errore eventualmente commesso scegliendo ad arbitrio 0,023 come valore compreso fra 0,022 (corrispondente a 414) e 0,024 (corrisp, a 384) s'attenui ancora nelle sue conseguenze. Poichè se per es. il valore vero della costante fosse 0,022 (cioè $\mu\infty$ = 414) si ricaverebbe x = 0,0163. Perciò la porzione dissociata sarebbe 0,1279, la quale moltiplicata per 414 dà 52.95 invece di 52,56 calcolata nel modo precedente.

Tornando al valore calcolato 52,56 noi osserviamo che l'esperienza dà invece 218 ciò che è una prova del rapido aumento della idrolisi.

Nello specchio seguente diamo appunto i valori calcolati come nel modo sopradetto e quelli trovati coll'esperienza per μ, in riguardo alle soluzioni I, II e III.

	Soluzione I			Soluzione II			Soluzione IIa		
	trov.	calc.	diff.	trov	calc.	diff.	trov.	calc.	diff.
v = 1	63,9	30,4	33,5	72,2	32,6	39,6	64,8	35,1	29,7
1,5				151	44,0	107			
2	218	52,5	165	196	54,4	142	263	55,3	208
3	297	71,2	226						
4	363	86,4	277				384	75,6	309
25							798	234	564
30	819	240	576						
50				863	261	402	835	286	549
60	936	293	643						
100				977	320	657	908	331	577
120	964	328	636						
200							989	361	628
400				1123	371	752			

P. es. per la soluzione I, tenuto conto della dissociazione dell'acido nitrico alle diverse diluizione, si può calcolare, dai dati della soprascritta tavola che le gr. molecole rese libere da 1 gr. mol. di $Bi(NO_3)_3$ siano a v = 1, 2, 3, 4, 30, 60, rispettiv. 0,1 ; 0,46 ; 0,62 ; 0,75 , 1,42 ; 1,53 . Coi dati della determinaz. diretta di C_H si ha alle stesse diluizioni 0,1 ; 0,41 ; 0,578 ; 1,54 ; 180 ; ossia si hanno dapprima piccole differenze che potrebbero anche rientrare negli errori d'esperienza, ma poi a una diluizione di 30 o 60 si ottengono valori maggiori col metodo diretto, ciò che proverebbe che i sali basici che si formano a un'avanzata diluizione sono meno dissociati, mascherando così con una minor conducibilità, la maggior quantità d'acido nitrico libero. Così per le altre soluzioni.

In pari tempo si rileva in modo non dubbio che la *formazione* del *prodotto poco solubile* $Bi(OH)_2NO_3$ *non può avvenire direttamente da* $Bi(NO_3)_3$ *ma si forma passando attraverso un sale basico intermedio*

probabilmente $BiOH(NO_3)_3$, ciò che indirettamente comproverebbe una dissociaz. graduale per la base $Bi(OH)_3$ (1).

Infatti esaminando la soluzione I e supponendo che il prodotto che si genera direttamente nell'idrolisi sia $Bi(OH)_2NO_3$, la concentraz. di questo dovrebbe essere

a v = 1	0,05
v = 2	0,2045 : 2 = 0,1022
v = 3	0,289 : 3 = 0,09

Dopo un aumento assoluto di concentraz., già da v = 2 a v = 3 incomincia la diminuzione; ora è precisamente sopra v = 3 che interviene la precipitazione.

Così dicasi per II.

Ammettendo invece che parte del prodotto dell' idrolisi sia $BiOH(NO_3)_2$ e parte $BiO_2H_2NO_3$ e che l'idrolisi avvenga in 2 fasi secondo equazioni di equilibrio che leghino [Bi] e [OH] con [BiOH]; e [BiOH] e [OH] con $[BiO_2H_2]$ potremo spiegare il forte aumento assoluto di quest'ultimo colla diluizione.

La risoluzione generale di questo complesso problema è teoricamente possibile. Nell'ipotesi di una dissociazione graduale dell'idrato di bismuto noi avremo le equazioni

$$K_1 = \frac{[Bi][(NO_3)_3]}{[Bi(NO_3)_3]} \quad K_2 = \frac{[BiOH][(NO_3)_2]}{[BiOH(NO_3)_2]} \quad K_3 = \frac{[BiO_2H_2][NO_3]}{[BiO_2H_2NO_3]}$$

$$K_4 = \frac{[Bi][OH]}{[BiOH]} \quad K_5 = \frac{[BiOH][OH]}{[BiO_2H_3]}$$

$$[Bi] + [BiOH] + \ldots\ldots = \text{Conc. tot. bismuto}$$

$$[BiOH] + [BiOH(NO_3)_2 + 2[BiO_2H_2] + 2[BiO_2H_2NO_3] = C'_H - C_H$$

$C'H - CH$ è la differenza fra CH concentraz. dell'ione H dovuto all'eccesso di acido nitrico e C'H (determinabile sperimentalmente) la concentraz dell'ione H dovuto all'ac. nitrico in eccesso più quello proveniente dall'idrolisi [OH] è noto conoscendosi C'H poichè $[OH] = \frac{Ka}{C'H}$ essendo Ka la nota costante di dissociaz. dell'acqua.

Qui abbiamo 7 equazioni ad undici incognite; ma restando le inco-

(1) Ciò era già da presumersi per evidenti ragioni di analogia, ma rammentiamo che tale principio non è sempre ammesso a priori. Ricordiamo perciò, per quanto in un campo un po' diverso, la questione della saponificazione dei gliceridi.

gnite K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 invariate a diluizioni diverse è evidente che determinando C'H a cinque diluizioni diverse possiamo pareggiare il numero delle incognite a quello dell'equazioni. Ora però, a prescindere anche dalla difficoltà della risoluzione, sia pure numerica di tale sistema, è dubbio che la precisione dei dati sperimentali corrispondesse alla delicatezza di un tal problema.

Tuttavia potremo sempre dimostrare come specialmente per la decomposizione idrolitica in due fasi e per qualche altra circostanza si abbia l'aumento assoluto di concentrazione di $Bi(OH)_2NO_3$ che cagiona la precipitazione. Noi useremo all'uopo un artificio frequentemente adoperato in casi consimili: introdurremo qualche semplificazione, salvo poi a esaminare le modificazioni da apportarsi alle deduzioni fatte. In questo caso precisamente noi supporremo che $Bi(NO_3)_3$ $BiOH(NO_3)_2$ e $Bi(OH)_2NO_3$ siano in soluzione completamente dissociati; e poi constareremo che le deduzioni fatte valgano a più forte ragione ritornando alla realtà dei fatti.

Indichiamo con K_1 e K_2 le costanti relative alle due equazioni di equilibrio

$$K_1\ [BiOH] = [Bi]\ [OH]$$
$$K_2\ [BiO_2H_2] = [BiOH]\ [OH]$$

Esse possono ricavarsi allora semplicemente colla misura di C a due diluizioni p. es. a $v = 1$ e a $v = 30$.

Infatti (riferendoci al solito alla soluzione I) indichiamo le concentrazioni di BiOH e BiO_2H_2 e $v = 1$ e $v = 30$ rispettiv. con x, y e x', y'. La concentrazione di Bi a $v = 1$ sarà 0,2563-x-y; a $v = 30$ sarà 0,00854-x'-y'. Sarà $x + 2y = 0,0256$ come s'è visto risultare dalla determinaz. di C_H.

Analogamente $x' + 2y' = 0,00854 \times 1,54 = 0,01315$.

Finalmente a $v = 1$ si avrà $[OH] = \frac{Ka}{CH}$ essendo Ka la costante di dissociazione dell'acqua. Ora $C_H = 0,9711 \times 0,8 + 0,0256 = 0,8192$.

Onde $[OH] = \frac{0,8192}{Ka}$.

Analogamente si ricava che a $v = 30$ è $[OH] = \frac{Ka}{0,0462}$.

Onde si ha finalmente il sistema

$$\begin{cases} K_1 x = \dfrac{Ka(0,2563-x-y)}{0,8192} \\ K_2 \mu = \dfrac{Kax}{0,8192} \\ x + 2y = 0,0256 \end{cases} \qquad \begin{cases} K_1 x' = \dfrac{Ka(0,00854-x'-y')}{0,0462} \\ K_2 \mu' = \dfrac{Kax'}{0,0462} \\ x' + 2y' = 0,01315 \end{cases}$$

che risolto numericamente dà, com'è facile verificare

$$\begin{cases} x = [BiOH]_{v=1} = 0,0184 \\ y = [BiO_2H_2]_{v=1} = 0,0036 \\ [Bi]_{v=1} = 0,2563\text{-}x\text{-}y = 0,2343 \end{cases} \qquad \begin{cases} x_1 = [BiOH]_{v=30} = 0,00164 \\ y_1 = [BiO_2H_2]_{v=30} = 0,00571 \\ [Bi]_{v=30} = 0,00119 \end{cases}$$

$$K_1 = 16,54 \ Ka$$
$$K_2 = 6,24 \ Ka$$

Ora noi possiamo calcolare facilmente la concentrazione di $[BiO_2H_2]$ nei casi intermedi fra $v = 1$ e $v = 30$. Osserviamo che già anche a $v = 35$ la concentrazione assoluta di BiO_2H_2 è superiore che a $v = 1$.

Mostriamo il calcolo a $v = 2$. A questa diluizione la concentrazione totale del bismuto è 0,1281, dell'acido nitrico ionizzato

$$0,4855 \times 0,83 = 0,4029.$$

L'equazioni che danno $[BiOH]$ e $[BiO_2H_3]$ (x e y) sono

$$15,54 \ x = \frac{0,01281 - x - y}{0,4029 + x + 2y}$$

$$6,24 \ y = \frac{x}{0,4029 + x + 2y}$$

nelle quali è stato soppresso Ka da una parte e dall'altra.

La risoluzione numerica dà

$$x = 0,01579$$
$$y = 0,00575$$

Calcolando analogamente ad altre diluizioni noi possiamo avere la concentrazione calcolata di BiOH e BiO_2H_2 alle diverse diluizioni. Così p. es. si ha

v	[Bi]	[BiOH]	[BiO_2H_2]
1	0,2343	0,0184	0,0036
2	0,1067	0,0157	0,0057
4	0,0440	0,0120	0,0080
8	0,0156	0,0074	0,0090
16	0,0042	0,0037	0,0079
30	0,0012	0,0016	0,0057

Come si vede, mentre [Bi] decresce con grande rapidità colla diluizione, [BiOH] decresce, ma più lentamente, [BiO_2H_2] invece cresce fino a un massimo e a v = 30 è ancor maggiore che a v = 1.

Tutto ciò si verificherebbe nella supposizione che $Bi(NO_3)_3$, $BiOH(NO_3)_2$ ecc. fossero completamente dissociati. Ora è facile mostrare che il fenomeno del quale noi abbiamo voluto studiare la causa, cioè l'abbondante precipitazione per aggiunta di acqua, a più forte ragione si comprende tenendo conto della non completa dissociazione di detti sali. Infatti esistendo una parte di $Bi(NO_3)_3$, $BiOH(NO_3)_2$, $Bi(OH)_2NO_3$ non dissociata dovrà essere p. es. a v = 1 sottratta questa quantità dal bismuto totale, nell'applicazione delle due equazioni

$$K_1\ [BiOH] = [Bi]\ [OH]$$
$$K_2\ [BiO_2H_2] = [BiOH]\ [OH]$$

Diluendo con acqua avviene che la parte di $Bi(NO_3)_3$ non dissociata diminuisce molto più rapidamente che per gli altri due sali, perchè non solo la concentrazione di detto composto diminuisce per diluizione, ma per effetto della trasformazione parziale negli altri due. Invece $BiOH(NO_3)_3$ diminuisce più lentamente e $Bi(OH)_2NO_3$ anche più lentamente se pure non aumenta e quindi la parte non ionizzata decresce assai meno rapidamente che per $Bi(NO_3)_3$ ciò che produrrà, come facilmente si comprende uno spostamento di equilibrio nel senso di una ancora maggior formazione di essi, aumentata anche dal fatto che $Bi(OH)_2NO_3$ è meno dissociato certo dei precedenti.

Quindi mentre a v = 1 i dati naturalmente coincidono perchè sono state calcolate due costanti K_1 e K_2 diverse dalle vere, com-

pensanti l'aver trascurato la parte non dissociata dei sali, l' idrolisi a maggior diluizione (e precisamente a diluizioni comprese fra v = 1 e v = 30) è molto maggiore di quella deducibile dalla sopra scritta tavola. Infatti p. es. a v = 2 si ha che l'acido nitrico proveniente dall' idrolisi dovrebbe essere dato da $0{,}0152 + 0{,}0057 \times 2 = 0{,}0266$. Siccome la concentraz. totale del bismuto è 0,1281, si dovrebbe avere che da una mol. di $Bi(NO_3)_3$ a quella diluizione si liberano molecole

$$\frac{0{,}0266}{0{,}1282} = 0{,}207$$

di acido nitrico; invece l'esperienza dà 0,409. Così a v = 4 ecc.

Risulta così dimostrato che la precipitazione di $BiO_2H_2NO_3$ dipende da un aumento assoluto di concentrazione di questo sale dovuto anzitutto alla circostanza dell' idrolisi in 2 fasi accresciuta del fatto ora accennato della non completa dissociazione dei prodotti formatisi. Onde se man mano che ci avviciniamo alla diluizione necessaria per la precipitazione si ha una diminuzione apparente nella concentrazione assoluta dei prodotti dell'idrolisi, ciò è dovuto unicamente alla forte diminuzione di concentrazione del 1° prodotto dell'idrolisi cioè $BiOH(NO_3)_2$, mentre il 2°, il meno solubile continua ad aumentare.

Ma è noto che oltre a $Bi(OH)_2NO_3$ molte altre sostanze possono precipitare sulla diluizione. Ora noi in proposito dobbiamo fare le seguenti osservazioni:

1) Anzitutto non è escluso che per soluzioni contenenti $Bi(NO_3)_3$ ad elevata concentrazione e la quantità di HNO_3 appena necessaria a tenerlo disciolto precipiti, a debole diluizione anche un po' di $BiOH(NO_3)_2$ per quanto discretamente solubile.

2) A forti diluizioni e in soluzioni contenenti poco ac. nitrico in eccesso potrà formarsi anche $Bi(OH)_3$ o $BiO.OH$. Per es. nella soluzione seconda a v = 400 per la quale si ottiene $\mu = 1123$ noi abbiamo evidentemente un idrolisi anche più inoltrata con emissione di più di 2 molecole di acido nitrico. In tali condizioni potranno intervenire tra $Bi(OH)_2NO_3$ e $Bi(OH)_3$ relazioni analoghe a quelle che abbiamo veduto fra $BiOH(NO_3)_2$, e $Bi(OH)_2NO_3$ con un aumento della concentraz. assoluta di $Bi(OH)_3$ il quale per giunta è certo di gran lunga meno dissociato dei prodotti primi dell' idrolisi. Ed è certo che anche a dilnizioni minori esisteranno in soluzioni piccole quantità anche di

$Bi(OH)_3$ per quanto insufficienti a precipitare. Se poi l'eccesso di HNO_3 è nullo, (per es. si parte da $Bi(NO_3)_3$ cristallizzato) allora anche si potrà ottenere facilmente anche la precipitazione di Bi(OH). Rammentiamo in proposito le esperienze citate da Anthony e Gigli i quali trattando 1 gr. di $Bi(NO_3)_3$ con quantità crescenti di acqua, notarono che il precipitato drodotto si ridiscioglieva in 2500 cc. di acqua e si riformava a diluizione maggiore. È evidente che alla diluizione di ridiscioglimento (la quale in realtà sarà minore di quella data per la difficoltà di ridiscioglimento di certi precipitati una volta formati), la concentrazione di $Bi(OH)_2NO_3$ è diminuita sufficienntemente perchè esso possa stare disciolto e quella $Bi(OH)_3$ non è ancora aumentata abbastanza da consentire la precipitazione. A diluizione maggiore la concentrazione di $Bi(OH)_3$ aumenterà per la stessa ragione che a diluizione alquanto minore aumentava quella di $Bi(OH)_2NO_3$, e ciò si produrrà la precipitazione. Per quanto a tale diluizione non si possono applicare i metodi indicati in precedenza, mi sembra che per evidenti ragioni di analogia una tale interpretazione sia più probabile di quella data in proposito dagli AA. (v. loc. cit.).

3) Infine una circostanza degna di considerazione è quella che si collega alla formazione del così detto ione *bismutile* (BiO); indicandosi fra i prodotti della precipitazione anche $BiO . NO_3$ e BiO . OH ed esistendo diversi composti contenenti detto complesso. Evidentemente la precipitazione di $BO . NO_3$, BiOCl ecc. non è sufficiente a comprovare l'esistenza in soluzione di un ione bismutile, potendosi una molecola d'acqua essersi separata dopo precipitazione. In qualche trattato si accenna alla formazione diretta di BiO da Bi e H_2O. Ora tale ipotesi merita un attento esame. È noto che per ragioni di analogia a quanto interviene nel caso degli acidi polibasici si ammette che anche per l'acqua intervenga una dissociazione graduale, con lievissima disociazione degli ioni OH in ioni $H^{\cdot}$ e $O^{''}$. Si credette di trovare una prova di tale dissociazione nell'esistenza di un punto di decomposizione a 1,08 volta [1] (corrispondente appross. alla forza elettromotrice della pila li e O), ma non mancarono numerose obliezioni al fatto e all' interpretazione [2].

[1] Nerust, Berichte *30*, pag. 1554.

[2] Ostwald e Luther, Zeit. f. Phys. C. *29*, 181; Plzák, Zeit. f. An. *32*, 385; Luther, Zeit. f. Phys. C. *45*, 216; Wiedebourg-Wied. Ann. *63*, 33 ecc. ecc.

Anche il Nernst (1) nell'ultima edizione del suo trattato accenna alla 2ª dissociaz. dell'acqua come a un fenomeno probabile, ma non dimostrato. Ora la presenza di una quantità sia pur minima dell'ione O'' non potrebbe provocare speciali decomposizioni idrolitiche con elementi capaci di formare con l'ossigeno complessi trascurabilmente dissociati? Sotto questo punto di vista potrebbe interpretarsi la formazione di $\dot{BiO}$ come dovuta al riunirsi insieme, secondo una determinata equazione di equilibrio di ioni $\dddot{Bi}$ e ioni $\ddot{O}$?

È facile verificare che la concentrazione assoluta di BiO (supposto ch'essa esista già in soluzione) cresce rapidamente colla diluizione. Infatti se riprendiamo la soluzione I e prepariamo soluzioni di cloruro sodico contenenti rispettivamente un grammo di questo sale disciolto in 1, 2, 4, 8, 12, 16, 32, 64 litri di acqua che numereremo in questo ordine, noi osserviamo che la soluzione I, v = 1 precipita subito colla 1ª e 2ª soluzione di cloruro sodico; dopo qualche tempo colla 3ª, assai lentamente colla 4ª, affatto colla 6ª. Invece la soluzione I, v = 4 precipita subito colla 4ª e 5ª, quasi subito colla 6ª e 7ª. Colla I, v = 10 si ha precipitazione quasi immediata con tutte. È evidente dunque un *aumento assoluto di concentrazione* dell'ione BiO o di quel complesso dal quale questo deriverebbe nel precipitato

Ora io avevo dapprima creduto che l'andamento dell'idrolisi colla diluizione avesse fornito il modo di chiarire detta questione, poichè, e lo dimostreremo facilmente, mentre l'idrolisi ordiuaria è in relazione con C_H, l'idrolisi eventualmente proveniente dalla 2ª dissociazione dell'acqua è in relazione con C^2_H. Se non che studiando la teoria del processo ho potuto verificare che formandosi un ione BiO per azione dell'ione O, la concentrazione di [BiO] dev'essere approssimativamente proporz. a quella di $[BiO_2H_2]$ formatosi nella 2ª fase dell'idrolisi ordinaria, e ciò indipendentemente dalla diluizione; d'onde l'impossibilità di potere, dall'andamento dell'idrolisi nella diluizione, distinguere l'una dall'altra.

Infatti se indichiamo con $K'a$ la 2ª costante di dissociazione dell'acqua, con C_H la conc. dell'ione H prodotta dall'acido nitrico libero, avremo

(1) Nernst, Theoretische Chemie (6. Aufl.) pag. 518.

$$K'a[OH] = [H][O]$$

Quindi mentre $[OH] = \frac{Ka}{CH}$, sarà $[O] = \frac{KaK'a}{C^2H}$

Onde (supponendo pel momento che tutti sali esistano in soluzione dissociati completamente) si avranno le equazioni

$$(\alpha) \left\{ \begin{array}{l} K_1[BiOH] = [Bi][OH] \\ K_2[BiO_2H_2] = [BiOH][OH] \\ K_3[BiO] = Bi][O] \end{array} \right.$$

Sostituendo i valori di [OH] e [O] dati dalle precedenti egua-glianze si avrà

$$(\beta) \left\{ \begin{array}{l} K_1[BiOH] = [Bi] \frac{Ka}{CH} \\ K_2[BiO_2H_2 = [BiOH] \frac{Ka}{CH} \\ K_6[BiO] = [Bi] \frac{KaK'_2}{C^2H} \end{array} \right.$$

Facendo il rapporto fra la 3ª e la 2ª avremo

$$\frac{[BiO]}{[BiO_2H_2]} = \frac{K_2}{K_3} \frac{[Bi]}{[BiOH]} \frac{K'a}{CH}$$

Sostituendo a [BiOH] il valore riservato dalla 1ª delle (β) e semplificando si ottene infine

$$(\gamma) \qquad \frac{[BiO]}{[BiO_2H_2]} = \frac{K_1K_2K'_2}{KaK_3}$$

donde emerge che questo rapporto è costante e indipendente da C_H e quindi dalla diluizione.

Anche a tener conto della non perfetta dissociazione dei sali considerati è chiaro che tale proporzionalità esisterà approssimativamente a meno di non ammette una assai diversa dissociazione di $Bi(OH)_2$ NO_3 e dell'ipotetico sale $BiO . NO_3$ in soluzione.

È evidente però che nonostante l'indeterminazione del problema accennato, non resta nulla di cambiato, in virtù appunto di tale proporzionalità, nelle considerazioni svolte per spiegare la precipitazione di sali basici per diluizione; solo potrebbe eventualmente cambiare il significato della costante che noi abbiamo indicato con K_2 la quale non sarebbe relativa all'equazione $K_2[BiO_2H_2] = [BiOH][OH]$ ma sarebbe legata a questa da un rapporto costante.

Mi è grato esprimere all'Ill.mo Prof. E. Paternò la più viva gratitudine per l'ospitalità accordatami nel suo Istituto Chimico, nel nel quale vennero eseguite molte delle ricerche sperimentali riportate in questa nota.

Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico di Viterbo.

opra alcuni prodotti di addizione dell'acido stifnico.

Nota di C. AGOSTINELLI.

(Giunta il 11 dicembre 1912).

Le ricerche che formano oggetto di questa nota furono intraprese allo scopo di portare un contributo alla conoscenza dei prodotti d'addizione dell'acido stifnico e dei derivati del trinitrobenzolo in genere. Mentre i composti d'addizione dell'acido picrico, del trinitrobenzolo, del trinitrotoluolo, del cloruro di picrile ecc. sono stati studiati da molti autori (1), quelli dell'acido stifnico lo furono assai limitatamente.

Il Jerusalem (2) ha studiato alcuni composti di questo acido con amine primarie, secondarie, terziarie e basi ammoniche quaternarie — ottenuti mescolando soluzioni acquose di stifnato di calcio e dei cloridrati delle varie ammine — ma solo dal punto di vista cristallografico ed in confronto coi corrispondenti composti dell'acido picrico. Nolting e Salis (3) prepararono dell'acido stifnico un prodotto d'addizione con la naftalina e lo ritennero risultante dall'unione di una molecola di ciascuna delle su indicate sostanze. Secondo Gorter (4) mescolando soluzioni equimolecolari in acetone, di naftalina e

(1) Bruni e Berti G. ch. i. vol. 30 pag. 76 e 717 — Loring Jakson e Caston Am. J., vol. 81, p. 360 — Loring Jakson o L. Clarke B., vol. 37 p. 117 — Ciusa G. ch. i., vol. 36 b. p. 94 — Ciusa e Agostinelli, Rend. Acc. Linc. vol. 15 f. 4 p. 238; vol. 16 f. 6 p. 409 — Ciusa e Vecchiotti, Rend. Acc. Linc., vol. 20 f. 8 p. 377 — Bruni e Ferrari. Chem. Zei., vol. 30 p. 658.

(2) Journ. ch. soc., vol. 95 p. 1275.

(3) Ber. vol. 15 p. 1863.

(4) Ark. d. Pharm., vol. 235 p. 320.

dell'acido si otterrebbe un prodotto costituito da una molecola di acido stifnico, una di naftalina e una di acetone.

L'acido stifnico fu ottenuto secondo il metodo di Metz [1] e con esso si prepararono i prodotti d'addizione con il 3-5 dimetilpirazolo, con l'antipirina, con il piramidone, con alcuni fenilidrazoni, con azine e con basi di Schiff, mescolandone a caldo le soluzioni molecolari nella quantità strettamente necessaria di alcool o benzolo.

L'antipirina [2] ed i pirazoli [3], come è noto, si addizionano con l'acido picrico molecola a molecola.

I fenilidrazoni si sommano col trinitrobenzolo e con alcuni suoi derivati in rapporti diversi [4]. I fenilidrazoni da me presi in esame, si addizionano molecola a molecola con l'acido stifnico, fatta eccezione per quello dell'aldeide cinnamica il cui prodotto di addizione risulta di una molecola di idrazone con due dell'acido stifnico.

Tali risultati starebbero in accordo con le spiegazioni date recentemente riguardo al modo di sommarsi dei fenilidrazoni coi nitroderivati aromatici [5]. Così che pare ormai che non si possa escludere l'esistenza di una regola secondo la quale si formerebbero tali addizioni, regola della quale ora sarebbe prematuro voler fissare i termini.

A differenza dell'acido picrico che dà prodotti colorati in rosso con i fenilidrazoni di aldeidi e chetoni aromatici e gialli con quelli di aldeidi e chetoni grassi, i composti d'addizione ottenuti coi fenilidrazoni e coll'acido stifnico sono colorati in verde.

Le azine e le basi di Schiff si sono sommate molecola a molecola analogamente a quanto fanno con l'acido picrico [6]. È da notare che la cinnamilidenanilina dà con l'acido stifnico un prodotto d'addizione di color rosso vivo mentre i composti molecolari di altre basi di Schiff e della cinnamilidenanilina stessa con diversi nitroderivati sono colorati in giallo.

(1) Ber. voi. 12 p. 681.
(2) Beilstein, vol. 4 p. 510.
(3) Balbiano, Gazz. chim. it., vol. 20 p. 465.
(4) Ciusa e Agostinelli, Rend. Acc. Linc., vol. 15 fasc. 4, p. 238 e vol. 16 f. 6 p. 409.
(5) Ciusa e Vecchiotti, Rend. Acc. Linc., vol. 20, f. 8 p. 377.
(6) Ciusa, G. ch. it., l. c.

PARTE SPERIMENTALE

3-5 dimetilpirazolo e acido stifnico.

Il pirazolo fu preparato per azione dell'idrato di idrazina al 50 $^0/_0$ sull'acetilacetone ed il prodotto di addizione mescolando a caldo le soluzioni alcooliche delle due sostanze.

Cristallizza in scagliette giallo-oro.

P. F. 203°-204°.

Gr. 0,1032 di sostanza diedero cm.^{3} 18,6 di N (17°—753 mm.).

Calcolato per $C_5N_2H_8 . C_6H_3N_3O_8$ N $^0/_0$ 20,52

Trovato N $^0/_0$ 20,71.

Antipirina e acido stifnico.

Cristallizza dall'alcool etilico in lamine giallo-canario.

P. F. 204°.

Gr. 0,1457 di sostanza diedero cm.^{3} 20,5 di N (19°—762 mm).

Calcolato per $C_{11}H_{12}NO . C_6H_3N_3O_8$ N $^0/_0$ 16,16

Trovato N $^0/_0$ 16,21.

Piramidone e acido stifnico.

Cristallizza dall'alcool etilico in aghi sottili di color giallo carico.

P. F. 191°.

Gr. 0,1180 di sostanza diedero cm.^{3} 18,9 di N (21°—749 mm.).

Calcolato per $C_{13}H_{17}N_3O . C_6H_3N_3O_8$ N $^0/_0$ 17,64

Trovato N $^0/_0$ 17,96.

Fenilidrazone della canfora e acido stifnico.

Questo fenilidrazone fu preparato facendo reagire in soluzione idroalcoolica quantità equimolecolari di fenilidrazina e pernitroso-canfora. Il composto molecolare che esso dà con l'acido stifnico cristallizza in aghi sottili, lanosi, di color verde secco.

P. F. 150°-151°.

Gr. 0,1028 di sostanza diedero cm.^{3} 12,8 di N (14°—762 mm.).

Gr. 0,1780 di sostanza diedero gr. 0,3537 di CO_2 e gr. 0,0840 di H_2O.

Per $C_{10}H_{16} : N . NHC_6H_5 . C_6H_3N_3O_8$:

Calcolato $^0/_0$ N : 14,37 ; C : 54,20 ; H : 5,13

Trovato N : 14,68 ; C : 53,93 ; H : 5,24.

Fenilidrazone dell'acetone ed acido stifnico.

Cristallizza dal benzolo in scagliette verde-giallastre.

P. F. 104°-106°.

Gr. 0,1046 di sostanza diedero cm.³ di N. 16,1 (13° -761 mm.).

Calcolato per $C_3H_6 : N . NHC_6H_5 . C_6H_3N_3O_8$ N °/₀ 17,81

Trovato N °/₀ 17,94.

Fenilidrazone dell'aldeide cinnamica e acido stifnico.

Questo composto molecolare si ottiene difficilmente e solo dopo prolungata ebollizione del miscuglio delle due soluzioni alcooliche concentrate. Cristallizza in aghi minutissimi di color verde chiaro.

P. F. 137°-138°.

Gr. 0,1674 di sostanza diedero gr. 0,2784 di CO_2 e gr. 0,0466 di H_2O.

Calcolato per $C_{15}H_{14}N_2 . (C_6H_3N_3O_8)_2$ C °/₀ 45,50 ; H °/₀ 2,80

Trovato C °/₀ 45,35 ; H °/₀ 3,09

Benzalanilina e acido stifnico.

Il prodotto d'addizione si forma ben presto e purificato dall'alcool etilico cristallizza in scagliette giallo-chiare, lucenti.

P. F. 193°.

Gr. 0,1186 di sostanza diedero cm.³ 13,4 di N (15°—760 mm.).

Calcolato per $C_{13}H_{11}N . C_6H_3N_3O_8$ N °/₀ 13,14

Trovato N °/₀ 13,23.

Cinnamilidenanilina e acido stifnico.

Si forma non appena si mescolano le due soluzioni alcooliche e cristallizza dall'alcool, in cui è pochissimo solubile, in laminette lucenti di color rosso vivo.

P. F. 178°.

Gr. 0,1222 di sostanza diedero cm.³ 13,1 di N (15°—762 mm.).

Calcolato per $C_{15}H_{13}N . C_6H_3N_3O_8$ N °/₀ 12,38

Trovato N °/₀ 12,58.

Benzalazina e acido stifnico.

Il composto molecolare si separa lasciando a sè per molto tempo il miscuglio delle soluzioni alcooliche. Cristallizza in aghetti gialli.

P. F. 152°.

I. Gr. 0,1184 di sostanza diedero cm.^{3} 15,5 di N (14^0—760 mm.).

II. Gr. 0,1230 di sostanza diedero cm.^{3} 16,4 di N. (14^0—754 mm.).

Gr. 0,1670 di sostanza diedero gr. 0,2722 di CO_2 e gr. 0,0514 di H_2O.

Calcolato per $C_{14}H_{12}N_2 . C_6H_3N_3O_8$		trovato I	trovato II
N %	15,45	15,40	15,56
C %	44,54	44,44	—
H %	3,34	3,41	—

Cinnamilidenazina e acido stifnico.

Il prodotto, che si separa quasi subito dal miscuglio delle relative soluzioni alcooliche, cristallizza in aghi sottili di color giallo-aranciato.

P. F. 176°.

I. Gr. 0,1202 di sostanza diedero cm^3. 14 di N (14^0—758 mm.).

II. Gr. 0,1144 di sostanza diedero cm.^{3} 13,5 di N (13^0—758 mm.).

Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2 . C_6H_3N_3O_8$		trovato I	trovato II
N %	13,86	13,67	13,90

Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica-farmaceutica della R. Università di Pavia.

Su alcuni nuovi polimeri dei fenoli a catena propenilica.

Nota di E. PUXEDDU.

La preparazione dei polimeri dei fenoli a catena propenilica si fa in diversi modi. Il diisoeugenolo per esempio, che fu ottenuto da Tiemmann [1] per la prima volta saponificando il suo composto acetilico, è stato in seguito preparato, e con rendimento ottimo, sia per azione chimica della luce in presenza di acido cloridrico sia per azione dell'acido cloridrico secco sulla soluzione eterea del fenolo.

L'acido cloridrico rappresenta in questo caso un agente di condensazione perfetto anche perchè dà origine a dei prodotti quasi puri,

(1) Berichte. 24. 2874.

e recentemente io ho potuto col suo impiego polimerizzare diversi eteri dell'isoeugenolo (1).

La polimerizzazione dei fenoli a catena propenilica ha condotto finora a un unico polimero per ciascun fenolo: fa solo eccezione l'anetolo, di cui si conoscono diversi polimeri. Cahours (2) ha ottenuto il primo polimero dell'anetolo, l'*anisoino* per azione dell'acido solforico concentrato o acido fosforico sull'essenza d'anice: in seguito lo stesso polimero fu preparato con altri metodi. Gerhardt nel suo trattato di Chimica Organica (3° voi. p. 359) parla di un altro polimero, ottenuto per azione del cloruro di zinco sull'essenza d'anice: lo stesso prodotto, detto *metanetolo solido*, fu ottenuto da Grimaux distillando in una storta dell'anetolo saturato con acido cloridrico. Un terzo polimero, *il fotoanetolo* anch'esso solido, è stato ottenuto da Varda (3) per azione della luce. Nella distillazione secca dell'anisoino si ottengono altri due polimeri, uno il *metanetolo liquido*, bollente a 232,5, e ritrasformabile in anisoina per azione dell'acido solforico, l'altro, l' *isanetolo*, un liquido deso, anch'esso ritrasformabile in anisoino.

Il comportamento dell'anetolo rende più complesso lo studio della costituzione dei polimeri e contrasta con l'idea di riferire questi a uno stesso tipo. D'altra parte non è soltanto questo fenolo che si polimerizza in forme differenti, perchè anche l'isosafrolo, oltre a dar luogo al polimero ottenuto da Angeli e Mole (4) si polimerizza in un altro composto, che verrà descritto in questa noticina.

Riservandomi ad altro lavoro di comunicare il risultato ottenuto nello studio della costituzione di uno di questi polimeri, il diisoeugenolo, qui rendo conto di un nuovo metodo di polimerizzazione che mi ha condotto alla preparazione di due composti nuovi, uno polimero dell'isosafrolo, già accennato e uno dell'anetolo, che si distingue dai cinque già conosciuti, ricordati più avanti.

Facendo agire sopra una soluzione eterea di isosafrolo contenente del cloruro ferrico sublimato puro per parecchi giorni una

(1) Ann. Chim. Phys. (3), 2, 284.
(2) Bulletin. S. Chim. (3) 15, 778.
(3) Gazz. Chim. it. 21, 183
(4) Gazz. Chim. it. 24, II pag. 127.

corrente di acido cloridrico secco si forma un prodotto solido, bianco, fondente a 92°, che è un nuovo polimero dell'isosafrolo, diverso da quello già conosciuto, preparato da Angeli e Mole [1], con un punto di fusione più alto, facendo agire, in tubi chiusi e ad alta temperatura, l'acido cloridrico sulla soluzione alcoolica dell'isosafrolo. La presenza del cloruro ferrico modifica il senso della polimerizzazione; ma non avviene sempre così, perchè una soluzione eterea di isoeugenolo, trattata come quella dell'isosafrolo, conduce al solo diisoeugenolo, finora conosciuto.

Anche l'anetolo, sottoposto all'identico trattamento, dà un polimero che finora non è stato descritto ma la preparazione di questo prodotto riesce meglio trattando la soluzione eterea dell'anetolo semplicemente con cloruro ferrico pure in soluzione nell'etere. Il polimero precipita quasi subito e se viene separato per filtrazione, appena si deposita in fondo al recipiente, si ottiene quasi puro.

Finora questo nuovo mezzo di polimerizzazione non è stato esteso ad altri fenoli a catena propenilica, ma, dato il risultato già ottenuto, mi riprometto di farlo al più presto.

Sui due nuovi polimeri fu tentata l'azione del bromo: si nota un abbondante sviluppo di acido bromidrico, con formazione di prodotti vischiosi.

La presenza del cloruro ferrico potrebbe far pensare che in queste reazioni prenda origine anche un composto deidrico. É noto [2] che H. Cousin e H. Hérissey hanno ottenuto dalla soluzione alcoolica dell' isoeugenolo trattata con soluzione officinale di cloruro ferrico un deidrodiisoeugenolo fondente a 133°. Ma nella reazione qui descritta, a proposito dell' isoeugenolo, non è stato possibile isolare altro prodotto che il diisoeugenolo.

PARTE SPERIMENTALE.

Diisoeugenolo.

Gr. 10 di isoeugenolo distillato si sciolgono in c.c. 30 di etere assoluto: a questa si aggiungono gr. 5 di cloruro ferrico sublimato puro sciolto in 50 c. c di etere assoluto. La soluzione di cloruro fer-

(1) L. c.
(2) C. R. *147*, 247 (1908).

rico prima di aggiungerla a quella dell isoeugenolo viene filtrata. Il miscuglio delle due soluzioni è colorato in azzurro: sottoposta ad una corrente di acido cloridrico secco si scolora nella parte superiore mentre al fondo rimane intensamente azzurro; in seguito si colora tutto in rosso-bruno.

Dopo tre ore s' interrompe la corrente dell' acido cloridrico: la soluzione si lava a più riprese con acqua per separare la maggior parte del cloruro ferrico e dell' acido e lo stato etereo si secca con cloruro di calce e si distilla fino a piccolo volume; il residuo infine si evapora e in tal modo rimane indietro una sostanza ossida rossastra che si cristallizza dall' alcool diluito in aghi prismatici bianchi fusibili a 180°. Questi coincidono in tutte le loro proprietà col diisoeugenolo. Per ricercare se assieme a questo polimero si formasse anche il deidrodiisoeugenolo preparato da Cousin e Herissey [1] sia per azione del cloruro ferrico sia mediante fermenti ossidanti, fu preparata una maggiore quantità di sostanza che venne cristallizzata frazionatamente, ma tutte le varie porzioni cristallizzate avevano il medesimo punto di fusione (180°). Una frazione solamente non fondeva a questa temperatura perchè conteneva un po' di cloruro ferrico.

Un nuovo polimero dell'isosafrolo.

Gr. 20 d'isosafrolo distillato si sciolgono in cc. 50 di etere anidro e vi si aggiungono gr. 5 di cloruro ferrico sublimato sciolto anche esso in etere. La soluzione si sottopone per cinque giorni a una corrente di acido cloridrico gassoso secco. Dopo questo tempo si lava con acqua: lo strato etereo si secca con cloruro di calcio, si distilla a piccolo volume, poi si evapora e si ottiene un residuo un olio denso giallo-bruno. Abbandonato a sè per una settimana diventa ceroso: insieme alla parte oleosa si trovano dei cristallini intimamente mischiati. Questi si separano comprimendo per qualche giorno il residuo tra mattoni porosi. La parte cristallina, giallastra contiene ancora aderente dell'olio: si scioglie tutto in poco etere bollente e si raffredda. Cristallizza una sostanza bianca, che si purifica per successive cristallizzazioni dall'alcool diluito. In questo solvente il prodotto

(1) loc. cit.

è prima oleoso poi si solidifica in tanti piccoli mammelloni sferici fusibili a 92°.

Adoperando per la soluzione dell'isosafrolo e del cloruro ferrico piccola quantità di etere, si osserva dopo un giorno di reazione dell'acido cloridrico, il depositarsi di un sostanza bianco-giallastra, che è lo stesso prodotto qui descritto: una gran parte di essa rimane però sciolta nell'etere.

Il polimero, che prende origine, è assai solubile nei solventi organici comuni; è insolubile negli acidi inorganici e negli alcali.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2582; CO_2 gr. 0,7011; H_2O gr. 0,1526

Sostanza gr. 0,2196; CO_2 gr. 0,5979; H_2O gr. 0,1283.

	Calcolato per $C_{10}H_{10}O_2$	trovato %	
C	74,0	74,0	74,2
H	6,17	6,8	6,9

Trattando il polimero sciolto in etere anidro o in cloroformio con bromo non si osserva la pronta scolorazione di questo reagente come avviene per esempio con l'anelolo e con gli eteri dell'isoeugenolo e con l'isosafrolo stesso: qui c'è un doppio legame libero, che assorbe liberamente l'alogeno. Nel caso del polimero invece si nota un abbondante sviluppo di acido bromidrico. Il prodotto di bromurazione che si separa è vischioso e non si è potuto analizzare.

Il polimero ottenuto da Angeli e Mole, a cui ho accennato nel principio di questa nota, fonde a 145° e cristallizza in aghi sottili: non lo si può quindi confondere col nuovo prodotto qui descritto.

Un nuovo polimero dell'anetolo.

Anche l'anetolo sottoposto allo stesso trattamento dell'isoeugenolo e dell'isosafrolo dà luogo a una sostanza, che si deve ritenere una forma polimera dell'anetolo slesso.

Per prepararlo si può però più semplicemente fare agire su 30 gr. di anetolo puro sciolto il 100 cc. di etere anidro gr. 7 di cloruro ferrico. Il miscuglio s'intorbida rapidamente e si depone una sostanza bianca polverulenta che si lava con acqua e acido cloridrico, che è infusibile fino a 340°.

Analisi:

Sostanza gr. 0,1492; CO_2 gr. 0,4404; H_2O gr. 0,1076.

	Calcolato per $C_{10}H_{12}O$	Trovato %
C	81,0	80,5
H	8,1	8,0

È insolubile in alcool, etere, benzolo, in potassa e negli acidi inorganici: si scioglie in toluene, cloroformio, solfuro di carbonio ma non si riottiene da essi cristallizzato.

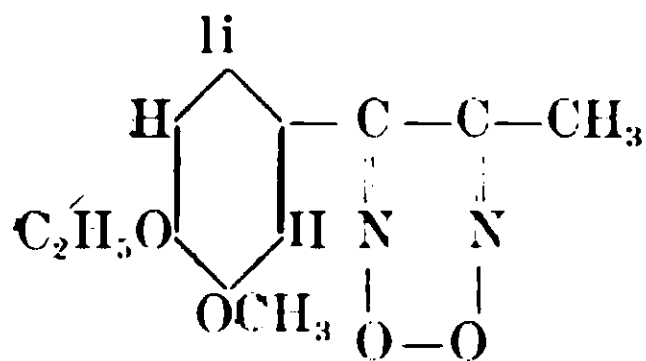
Cagliari — Istituto di chimica generale della R. Università.

Azione dell'acido nitroso sull'etilisoeugenolo.

Nota di E. PUXEDDU.

In una nota precedente [1] ho mostrato la differenza di comportamento tra l'etilisoeugenolo e il dietildiisoeugenolo quando si fanno reagire con l'acido nitroso.

L'etilisoeugenolo, che ha un doppio legame libero, addiziona due gruppi NO— formando un composto definito, al quale, per analogia, a quanto hanno trovato Angeli e i suoi allievi [2] sull'anetolo, sull'isosafrolo, sull'isapiolo e sul metilisoeugenolo, ho attribuito la formola di un perossido:

```
            H
        H /   \— C —C—CH3
         |     |  ‖   ‖
   C2H5O  \   /H  N   N
            OCH3  |   |
                  O — O
```

Il dietildiisoeugenolo invece non reagisce sull'acido nitroso e ciò dimostra che nella sua molecola non esistono doppi legami liberi. Avendo potuto, dopo alcuni tentativi, preparare una notevole quantità del perossido, ho voluto eseguire su questo le principali reazioni

(1) R. Acc. Lincei, XXI (1912) p. 42.

(2) Gazz. chim. it., *22* (II p.) p. 445 e 493 id. *23* (II) p. 165 id. *24* (II p.) pag. 1.

studiate da Angeli con composti analoghi: l'isomerizzazione del perossido con potassa alcoolica e due processi di riduzione, uno con stagno e acido cloridrico, che mi ha condotto a un composto furazanico [1], l'altro con zinco e acido acetico, che dà luogo a una diossima.

La diossima s'isomerizza facilmente col calore. Speciali cure bisogna usare sulla riduzione blanda con zinco acido acetico: se non si seguono alla lettera i dettagli della riduzione, come sono indicati nella parte sperimentale si può arrivare invece che alla diossima, al composto furazanico.

PARTE SPERIMENTALE.

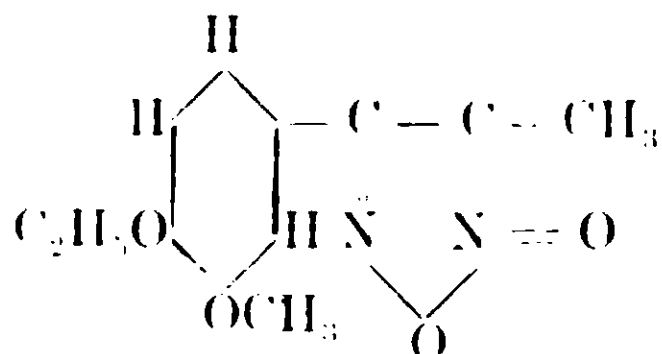
Perossido dell'etilisoeugenolo.

L'etilisoeugenolo è stato preparato facendo agire l'etilsolfato sulla soluzione alcalina dell'isoeugenolo: il prodotto che dapprima è in parte solido in parte oleoso si raffredda con ghiaccio fino a farlo solidificare completamente: si asciuga tra carta e si fa cristallizzare tre volte dall'alcool ordinario diluito all'ebollizione.

Gr. 13,6 di etilisoeugenolo puro si sciolgono in 50 cc. di acido acetico glaciale in un recipiente che si tiene immerso in un miscuglio di ghiaccio e sale. La soluzione si tratta con gr. 14 di nitrito potassico cristallizzato che si scioglie nella minore quantità possibile di acqua e si aggiunge goccia a goccia con una pipetta agitando con bacchetta di vetro.

Si ottiene un liquido rosso bruno che si lascia a sè per una giornata circa. Si depone una massa cristallina gialla che precipita per cristallizzazione dall'alcool diluita appare costituita di aghetti prismatici fusibili a 85°.

(1) Sulla costituzione dei perossidi delle gliossime, ai quali appartiene anche il perossido dell'etilisoeugenolo, si sono fatte, or non è molto, nuove ricerche (*), che tendono a dimostrare per essi un'altra formola, con un nucleo ossifurazanico. Nel mio caso:

```
             H
           /   \
        H|       |— C — C — CH3
         |       |       ||     ||
   C2H5O|       |H     N      N == O
           \   /          \    /
           OCH3             O
```

(*) Wieland e Semper — Annalen. Liebig **358-36**.

Una porzione del prodotto rimane sciolto dell'acido acetico: per separarlo si tratta questo con acqua e in tal modo precipita una sostanza gialla rossastra un po' vischiosa che asciugata all'aria e poi cristallizzata dall'alcool dà un altra notevole quantità di perossido.

La sostanza è un po' solubile in acqua: in alcool è molto più solubile in ligroina pochissimo: in potassa è insolubile.

L'analisi ha dato:

Sost. gr. 0,3138; CO_2 gr. 0,6605; H_2O gr. 0,1672.

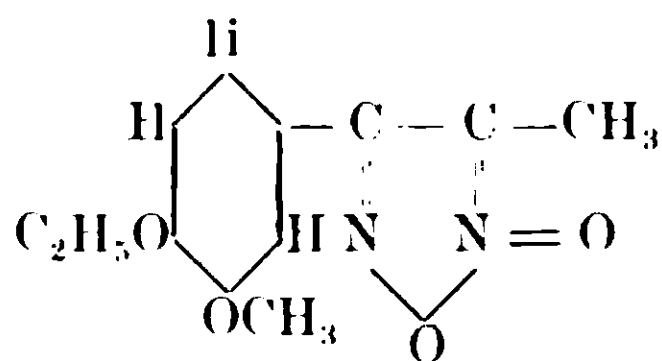
Sost. gr. 0,1780: N cc. 17,8; T 21°,5 e H 753 mm.

	Calcolato % $C_{12}H_{14}O_4N_2$	Trovato %
C	57,6	57,4
H	5,6	5,9
N	11,2	11,2

Il perossido al microscopio si mostra in prismi tabulari. La preparazione seguendo le indicazioni qui date, riesce bene e con ottimo rendimento: se invece si usa una minore quantità di nitrito o questo viene sciolto in troppa acqua non si ha più un prodotto puro cristallino ma una sostanza vischiosa non analizzabile.

Azione della potassa alcoolica sul perossido.

Il prodotto che si forma con questo trattamento, per analogia a quello che avviene con altri prodotti dello stesso tipo (1), deve avere la seguente formola:

```
            H
         /     \
       H|       |— C — C — CH3
        |       |    ‖    ‖
   C2H5O\       /H   N    N = O
          \   /       \  /
          OCH3         O
```

con un ossidrile legato all'azoto.

L'ho preparato nel modo migliore impiegando gr. 5 di perossido purissimo sciolto in 150 cc. di alcool. In questa soluzione si versa della potassa alcoolica sciolta in poco alcool e si riscalda per pochi minuti a b. m. La soluzione diventa rossa: si versa in acqua e si filtra: si acidifica con acido acetico che dà luogo a un intorbidamento e, col raffreddamento con ghiaccio, ad un abbondante precipitato vischioso

(1) Vedi memorie di Angeli e allievi, citate avanti.

giallo che si raccoglie e si asciuga tra carta. Il prodotto si cristallizza dal benzolo, deponendosi in piccoli mammelloni fusibili a 172°, in un liquido rosso bruno. Se viene cristallizzato dall'alcool ordinario si depone in piccoli aghetti prismatici lunghi, gialli che si arrossano a 170° e fondono decomponendosi a 180°.

L'analisi dà:

Sostanza gr. 0,3905: CO_2 gr. 0,8225: H_2O gr. 0,2062

Sostanza gr. 0,2131: N cc. 20,9 T = 21° e H = 762 mm.

Calcolo per $C_{12}H_{14}O_4N_2$: C 57,6; H 5,6; N. 11,2

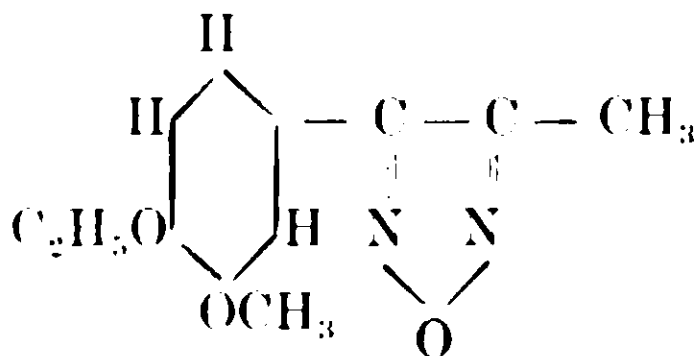
Trovato %: C 57,4; H 5,8; N 11,0.

Il prodotto, a differenza dell'isomero da cui deriva, è solubile in potassa. Sciolto nell'acido acetico concentrato all'ebollizione dà una bella colorazione rossa intensa.

La trasformazione del perossido nel composto qui descritto avviene integralmente tanto che da gr. 5 di perossido ho ottenuto gr. 4,8 di isomero.

Riduzione del perossido con stagno e acido cloridrico.

La riduzione dà origine a un composto furazanico.

```
           H
        H/   \  — C — C — CH3
         |    |    ‖   ‖
   C2H5O\    /H    N   N
           \/        \/
          OCH3       O
```

Gr. 4,5 di perossido puro si sospendono in acido cloridrico concentrato fumante: si aggiungono gr. 10 di stagno granulare e si riscalda per quattro ore circa a bagnomaria. Il perossido si riduce man mano in una sostanza bianca giallastra.

Si raffredda, si allunga con acqua e si filtra. Ciò che rimane sul filtro si cristallizza dall'alcool diluito e si ottengono degli aghi quasi bianchi. Per una perfetta purificazione del prodotto, lo si tratta in soluzione alcoolica con potassa per isomerizzare il perossido rimasto inalterato e poterlo così separare si riscalda per qualche minuto, poi il liquido si fa evaporare nel vuoto. Cristallizza una sostanza bianca. Allungando con acqua la soluzione precipita un'altra parte della stessa sostanza. Ricristallizzando si ottiene un prodotto puro fusibile a 116°.

L'analisi dà:

Sost. gr. 0,4011 : CO_2 gr. 0,9022 ; H_2O gr. 0,2243.

Sost. gr. 0,2061 : N cc. 22 ; T 22,3 ; H = 760 tum.

Calcolato $^0/_0$ $C_{12}H_{14}O_3N_2$: C 61,5 ; H 6,0 ; N 12,0

Trovato $^0/_0$: C 61,3 ; H 6,2 ; N 12,1.

Non si scioglie in acqua, negli acidi inorganici, in idrati alcalini.

Riduzione del perossido coo zinco e acido acetico.

(α-diossima dell'etiliseugenolo).

Si forma in questo processo di riduzioni una diossima, alla quale per analogia alle altre diossime, ottenute con l'isosafrolo e col metilisoengenolo, assegno la formola:

```
           H
      H/‾‾\ — C ———————— C — CH3
       |   |   ||          :
 C2H5O \__/ H  N—OH     HO—N
          OCH3
```

Gr. 5 di perossido purissimo, si sciolgono in 70 cc. di alcool a caldo. Si aggiungono gr. 10 di zinco in polvere e poi goccia a goccia gr. 2,4 di acido acetico glaciale sciolto in poco alcool. La riduzione si fa a caldo: dopo un paio d'ore si filtra e il liquido filtrato si evapora nel vuoto. Quando il liquido è ridotto a metà volume, si aggiungono alcune goccie di acido cloridrico e lo si concentra ancora. Si aggiunge infine dell'acqua e precipita una sostanza rossastra che si cristallizza frazionatamente del benzolo. Si tratta dapprima con una piccola quantità di benzolo riscaldando leggermente e per poco tempo il residuo indisciolto si fa bollire per pochi minuti con altro benzolo e per raffreddamento cristallizza una sostanza bianca rossastra che fonde a 140°: questa ricristallizzata la si ottiene pura, bianca, in iscaglie brillanti fuse a 150°.

Analisi.

Sostanza gr. 0,3899 : CO_2 gr. 0,8187, H_2O gr. 0,2261.

» » 0,1901, N cc. 19,5 T 22° 7 c. H 761,8 di Hg.

Calcolato p. $C_{12}H_{16}O_4N_2$: C 57,1 ; H 6,3 : N 11,1

Trovato $^0/_0$: C 57,2 ; H 6,4 ; N 11,3.

Trasformazione dell'α-diossima in β-diossima.

La β-diossima

```
            H
       H /  \ ------ C ------ C ----- CH3
         |   |       ||       ||
    C2H5O\  /H   OH.N      OH.N
           OCH3
```

si ottiene dalla sua isomera per riscaldamento. Gr. 2,5 di quest'ultima posta in un vetrino d'orologio dentro una stufa a 150° circa per parecchie ore si trasforma quasi completamente nella β-diossima, che è in cristallini prismatici, quando si cristallizza dall'etere acetico. P. f. non molto definito verso 190°.

Analisi.

Sost. gr. 0,2324 : N cc. 22,4 alla temp. di 22° e alla press. di 762 mm.

Calcolato p. $C_{12}H_{16}O_4N_2$: N 11,1

Trovato %: N 10,9.

Cagliari - Laboratorio di chimica generale della R. Università.

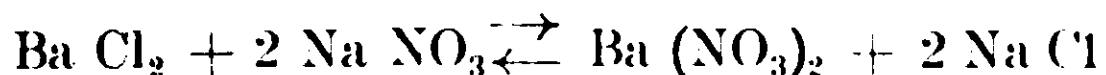
Gli equilibri nel sistema: cloruro di bario, nitrato di sodio, nitrato di bario, cloruro di sodio e acqua.

Nota di ANGELO COPPADORO

Altra volta, accennando [1] ai diversi metodi industriali usati per la preparazione del nitrato di bario, osservai come il processo più usato sia quello che è in azione nella fabbrica di Calozio della Società Chimica-Mineraria di Lecco, il quale è fondato sul doppio scambio fra cloruro di bario e nitrato di sodio in soluzione acquosa.

(1) Gazz. Chim. XLII p. I. 1912.

Lo studio di tale processo — già dissi — presuppone lo studio della coppia reciproca di sali:

$$BaCl_2 + 2\,NaNO_3 \rightleftarrows Ba(NO_3)_2 + 2\,NaCl$$

in presenza di acqua.

In tale caso le sostanze presenti sono: acqua, cloruro di bario, nitrato di sodio, nitrato di bario, cloruro di sodio; ma sebbene esse siano cinque, pure si tratta un sistema quaternario, perchè — data la equazione precedente che lega fra loro i quattro sali — quando sieno note le quantità di tre qualunque di essi, è implicitamente indicata la quantità del quarto sale.

Questo sistema quaternario contiene i seguenti quattro sistemi ternari, formati dalle coppie di sali con un ione a comune in presenza di acqua:

1) H_2O, $NaCl$, $NaNO_3$
2) H_2O, $NaCl$, $BaCl_2$
3) H_2O, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$
4) H_2O, $Ba(NO_3)_2$ $NaNO_3$

L'esame di questi sistemi ternari, fatto da vari autori a temperature poco diverse da quella da me adottata (il quarto sistema fu da me esaminato a 0°) (1) mostra che non ha mai luogo la formazione di un sale doppio fra due di questi sali con un ione a comune: si ha il fenomeno generale che la presenza di un sale con un ione a comune diminuisce la solubilità dell'altro sale.

Tali esperienze furono da me ripetute per i sistemi 1, 3, 4 a 30°, temperatura scelta per lo studio completo della coppia reciproca: il sistema 2 era gia stato esaminato recentemente da Schreinemakers (2) e perciò mi valgo dei suoi dati. Per la modalità nella esecuzione delle esperienze e per la rappresentazione grafica dei risultati dei sistemi ternari, rimando alla prima parte di questo lavoro.

1) – *Il sistema: acqua, cloruro di sodio, nitrato di sodio.*

Questo sistema fu già esaminato a 15° da G. Bodländer (3) e a 20° da W. W. J. Nicol (4).

(1) Tale studio costituisce la prima parte di questo lavoro. V. Gazz, Chim. loco citato.

(2) « Zeit. für phys. Ch. », 65. 586. 1909.

(3) « Zeit. für phys. Ch. » 7, 358, 1891.

(4) « Phys. Magaz. (5) », 31. 369. 1891.

TABELLA I.

Composizione della soluzione a 30°

Percentuale in peso			In 100 molecole			Sostanze di fondo
% H_2O	% NaCl	% $NaNO_3$	mol. H_2O	mol. $(NaCl)_2$	mol. $(NaNO_3)_2$	
50,84	—	49,16	90,72	—	9,28	$NaNO_3$
52,56	4,05	43,39	90,97	1,09	7,94	»
53,41	10,82	35,77	—	—	—	»
53,53	10,89	35,58	90,78	2,84	6,38	»
53,95	12,46	33,59	90,75	3,25	6,01	$NaNO_3$ + NaCl
53,75	12,50	33,75				»
54,67	12,95	32,38	—	—	—	NaCl
54,87	13,11	32,02	91,04	3,34	5,62	»
59,79	16,14	24,07	92,25	3,84	3,92	»
69,70	23,30	7,00	94,18	4,84	0,98	»
73,53	26,47	—	94,76	5,24	—	»
						»

La composizione delle varie soluzioni fu determinata nel modo seguente: evaporando e seccando a 120° una porzione di soluzione si aveva la somma dei sali; si dosava il cloro volumetricamente col cromato come indicatore, e l'acido nitrico riducendolo in ammoniaca colla lega di Devarda.

Graficamente questo sistema è rappresentato da due sole curve di saturazione, che s'incontrano nel punto *B* che corrisponde alla soluzione satura di entrambi i sali (fig. 2). Anche l'esame dei resti esclude la presenza, nelle fasi solide, di sali doppi.

II) — *Il sistema: acqua, cloruro di sodio, cloruro di bario.*

Questo sistema a 30° fu già esaminato da Schreinemakers e de Baat ([1]), in occasione dello studio del sistema quaternario: acqua, cloruro di sodio, cloruro di bario, cloruro di rame. Mi valgo quindi dei loro dati.

Anche in questo sistema hanno luogo rapporti molto semplici, perchè compaiono due sole fasi solide: $BaCl_2 . 2H_2O$ e NaCl.

La isoterma è quindi anche in questo caso costituita da due sole curve di saturazione che si incontrano nel punto *D* della fig. 2. Anche Rüdorff aveva escluso l'esistenza di sali doppi a 19,4° ([2]).

([1]) « Zeit. für phys. Ch. », 65, 587, 1909.
([2]) « Berichte », 18. 1159. 1885.

TABELLA II.

Composizione della soluzione a 30°

Percentuale in peso			In 100 molecole			Sostanze di fondo
% H_2O	% NaCl	% $BaCl_2$	mol. H_2O	mol. $(NaCl)_2$	mol. $BaCl_2$	
73,53	26,47	—	94,75	5,25	—	NaCl
72,44	25,28	2,28	94,66	5,08	0,26	»
72,47	23,74	3,79				$NaCl + BaCl_2.2H_2O$
72,22	23,98	3,80	94,75	4,82	0,43	»
72,42	23,79	3,79				»
73,99	20,25	5,76	95,34	4,01	0,64	$BaCl_2.2H_2O$
73,92	17,89	8,19	95,53	3,56	0,91	»
74,36	13,39	12,25	96,06	2,60	1,34	»
74,11	10,06	15,83	96.22	2,01	1,77	»
73,68	5,39	20,93	96,54	1,09	2,37	»
73,00	2,76	24,24	96,67	0,56	2,77	»
72,4	—	27,6	96,81	—	3,19	»

III) — *Il sistema : acqua, cloruro di bario, nitrato di bario.*

Étard [1] esaminò soltanto la solubilità del nitrato di bario in soluzione satura di cloruro di bario fra–7° e 210°.

Il sistema ternario completo non era mai stato studiato a nessuna temperatura. Anche qui la isoterma è costituita da due sole curve di saturazione che si incontrano nel punto *F* (fig. 2).

La composizione della soluzione fu calcolata dosando il bario totale come solfato e determinando il cloro volumetricamente col nitrato d'argento, dopo aver aggiunto una quantità di cromato di potassio un po' superiore a quella sufficiente a precipitare tutto il bario.

[1] « Ann. Chim. phys. (7) » 13, 275. 1894.

TABELLA III.

Composizione della soluzione a 30°

Percentuale in peso			In 100 molecole			Sostanze di fondo
% H_2O	% $BaCl_2$	% $Ba(NO_3)_2$	mol. H_2O	mol. $BaCl_2$	mol. $Ba(NO_3)_2$	
89,67	—	10,33	99,21	—	0,79	$Ba(NO_3)_2$
74,39	6,06	9,55	98,62	0,61	0,77	»
78,05	13,75	8,20	97,80	1,49	0,71	»
65,94	16,14	7,92	97,51	1,79	0,70	»
69,36	22,70	7,94	96,51	2,73	0,76	»
86,00	26,06	7,94				$Ba(NO_3)_2 + BaCl_2 2H_2O$
66,02	26,14	7,84	95,84	3,35	0,81	»
66,01	26,12	7,87				»
67,99	26,64	5,37	96,09	3,25	0,66	$BaCl_2.2H_2O$
68,96	26,91	4,13	96,36	3,25	0,40	»
71,04	27,38	1,58	96,64	3,22	0,15	»
72,4	27,6	—	96,81	3,19	—	»

IV) — *Il sistema: acqua, nitrato di bario, nitrato di sodio.*

A 0° questo sistema fu già da me studiato dettagliatamente in vista della possibile esistenza di sali doppi, la formazione dei quali è invece da escludersi [1]. Furono ripetute le esperienze a 30°, in modo perfettamente analogo. Le due curve di saturazione si incontrano nel punto *H* (fig. 2).

Anche a questa temperatura, esaminando la rappresentazione grafica si ripete l'osservazione già fatta per il sistema a 0° [2] (osservazione che già fece lo Schreinemakers per il sistema acqua, cloruro di bario, cloruro di sodio).

(1) Loco citato.

(2) Loco citato, ultima pagina, ultime righe, alle quali rimando per non ripetermi.

TABELLA IV.

Composizione della soluzione a 30°

Percentuale in peso			In 100 molecole			Sostanze di fondo
% H_2O	% $Ba(NO_3)_2$	% $NaNO_3$	mol. H_2O	mol. $Ba(NO_3)_2$	mol. $(NaNO_3)_2$	
89,67	10,33	—	99,21	0,79	—	$Ba(NO_3)_2$
89,09	8,58	2,33	99,07	0,66	0,27	»
87,63	5,28	7,09	98,74	0,41	0,85	»
84,04	3,89	12,07	98,19	0,31	1,49	»
82,05	3,54	14,41	97,88	0,29	1,82	»
78,93	3,20	17,87	97,39	0,27	2,34	»
77,87	3,07	19,06	97,22	0,26	2,52	»
73,64	2,81	23,55	96,48	0,25	3,27	»
56,51	2,27	41,22	92,59	0,26	7,15	»
49,73	2,14	48,13	90,33	0,26	9,31	$Ba(NO_3)_2+NaNO_3$
49,61	2,08	48,31				
50,50	1,00	48,50	90,66	0,12	9,22	$NaNO_3$
50,84	—	49,16	90,72	—	9,28	»

V) — *Il sistema quaternario: acqua, nitrato di bario, cloruro di bario, nitrato di sodio, cloruro di sodio.*

Per la rappresentazione, sia numerica che grafica, si possono seguire diversi sistemi, da quello più antico di Löwenherz [1], molto usato dal Van t'Hoff e scolari [2], nel quale si esprime la solubilità in molecole di sale su 1000 molecole d'acqua, adottando per la rappresentazione grafica la proiezione, sul piano parallelo alla base e passante pel vertice, di una piramide a base quadrata, i cui quattro lati formano gli assi corrispondenti ai quattro sali, a quello proposto da Jänecke [3] e da lui applicato allo studio della formazione del nitro di conversione [4].

A me piacque invece seguire il metodo proposto da Schreinemakers e da lui applicato allo studio della coppia soltato di rame, cloruro ammonico, solfato ammonico, cloruro di rame [5]. Secondo

(1) « Zeit. für phys. Chem. », 13, 459, 1894. - 23, 98, 1897.

(2) « *van t'Hoff*. Zur Bildung der Ozeanischen Salzablagerungen. 1905: p. 19. Braunschweig, Wieveg und Sohn.

(3) « Zeit. für anorg. Chem. », 51. 132, 1906.

(4) « Zeit. für anorg. Chem. » 71, 1. 1911.

(5) « Zeit. für phys. Chem. », 69, 557. 1910. Volume per il giubileo di Arrhenius.

questo metodo la composizione delle fasi si esprime in molecole per 100. La rappresentazione grafica è basata sulle considerazioni seguenti: invece dei quattro sali si possono considerare gli ioni da cui essi sono costituiti, ioni, che, data la equazione che lega i quattro sali nella coppia reciproca, sono pure in numero di quattro [1]: di fatti se i quattro sali sono A B, C B, C D, A D e fra essi esiste la relazione

$$A\,B + C\,D = C\,B + A\,D$$

ogni fase può essere ritenuta composta da A˙, B', C˙, D', fra i quali esiste la relazione:

$$A^{\cdot} + C^{\cdot} = B' + D'.$$

Questo sistema viene rappresentato per mezzo di un tetraedro regolare, i cui vertici rappresentano i quattro componenti A, B, C, D; se ora si proietta il tetraedro su un piano parallelo agli spigoli A C e B D si ottiene il quadrato A˙ B' C˙ D', i cui lati e le cui diagonali sono le proiezioni dei sei spigoli del tetraedro (fig. 1).

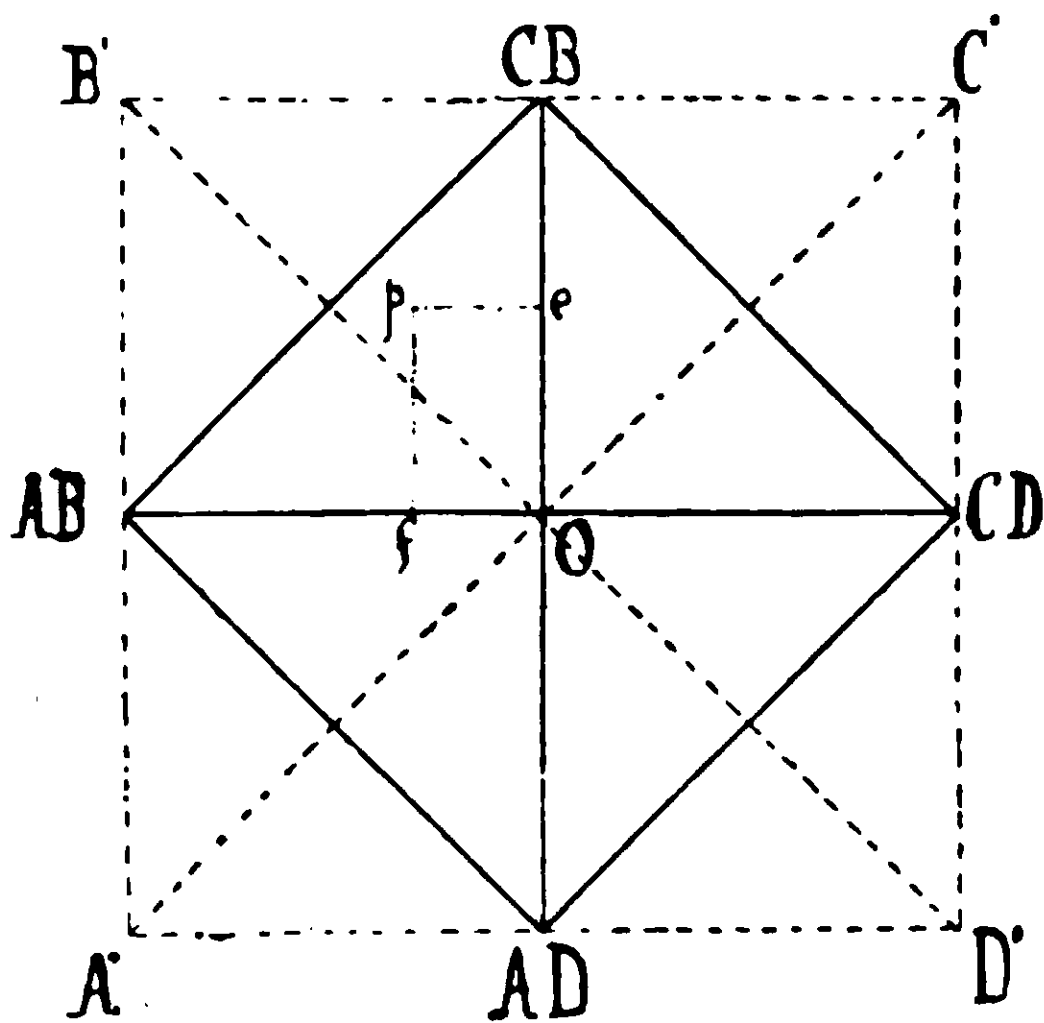



Fig. 1.

I quattro sali A B, C B, C D e A D, considerati come combinazioni dei quattro componenti A˙, B', C˙, D', vengono ora ad essere

(1) Veramente, come osserva Meyerhoffer nella sua prima memoria: « Ueber reziproke Salzpaare » (Sitz. Berichte Akad. Wiss., Wien 104. 840 1895), sarebbe più esatto parlare di equivalenti, invece che di ioni: perchè in tali soluzioni solo una parte delle molecole è dissociata: ma, dato lo scopo in questo caso il nome non ha alcuna importanza sul risultato.

rappresentati dai punti di mezzo dei quattro lati del quadrato A B C D. Si può dimostrare facilmente che tutte le fasi compatibili colla equazione precedente vengono ad essere rappresentate nell'interno del quadrato A B, C B, C D, A D, e che, se si pone:

$$O,AB = O,CD = O,CB = O,AD = 100$$

si ha che, se p rappresenta la composizione di una certa fase, è $p\ e$ = mol. % A B = mol. % CD , $p\ f$ = mol. % C B — mol. % A D.

Se ora si fa partire da O un asse perpendicolare al piano, si può tener conto delle quantità del quarto componente il sistema, cioè dell' acqua: se su questo asse si prende un punto W, così che sia O, W = O,AB ecc., W rappresenta l' acqua: e tutte le fası contenenti i quattro componenti sono quindi rappresentate dai punti che si trovano neil' interno della piramide W, A B, C B, C D, A D.

Di questa rappresentazione nello spazio si possono avere due proiezioni; l' una sul piano fondamentale A B, C B, C D, A B, l' altra sul piano W, A B, C D; queste due proiezioni sono sufficienti a darne una chiara visione.

Le esperienze, eseguite in presenza di tutti quattro gli ioni, consistettero nel preparare ed analizzare le possibili soluzioni sature di tre sali e le soluzioni sature di due sali in presenza di quantità variabili di un terzo sale, in modo da passare dalle soluzioni sature di tre sali a quelle sature di due soli sali, con un ione a comune, e prive affatto del terzo sale. Queste ultime sono le quattro soluzioni sature di due sali già esaminate durante lo studio dei quattro sistemi ternarii, e sono solamente quattro, data l'assenza di sali doppi fra i sali con un ione a comune.

Ognuna di queste soluzioni è graficamente rappresentata dal punto d' incontro delle due isoterme del sistema ternario; ad esse corrispondono i quattro punti B, D, F, H della fig. 2, la quale rappresenta la proiezione sul piano della piramide.

Sperimentalmente si conferma che le soluzioni sature di tre sali sono soltanto due: l'una è satura di $NaNO_3$, Na Cl e Ba $(N\ O_3)_2$, l' altra di Na Cl, $Ba(NO_3)_2$, Ba Cl_2, o, per meglio dire, delle due soluzioni sature l' una è in equilibrio con le tre sostanze di fondo Na N O_3, Na Cl e Ba $(N\ O_3)_2$, l' altra con le tre Na Cl, Ba $(N\ O_3)_2$, e Ba Cl_2. 2 H_2 O.

Queste soluzioni, come pure le soluzioni sature di due sali in

presenza di un terzo, si ottennero mettendo in presenza di una certa quantità d'acqua quantità varie di tre dei quattro sali in questione. Oltre alle soluzioni vennero analizzati anche i rispettivi resti, la composizione dei quali permette di stabilire la composizione delle sostanze di fondo: le operazioni analitiche consistevano nel determinare il cloro volumetricamente, l'acido nitrico riducendolo in ammoniaca colla lega di Devarda, il bario pesandolo come solfato e il sodio veniva quindi calcolato per differenza; inoltre per controllo si faceva il residuo a 150°, per avere la somma totale dei sali.

Nella tabella V riporto la composizione centesimale delle soluzioni e dei rispettivi resti.

TABELLA V.

Composizione percentuale a 30°

N.	della soluzione					del resto					Sostanze di fondo
	% H_2O	% $NaNO_3$	% NaCl	% $Ba(NO_3)_2$	% $BaCl_2$	% H_2O	% $NaNO_3$	% NaCl	% $Ba(NO_3)_2$	% $BaCl_2$	
1	53,50	33,12	12,28	1,10	—	48,65	34,85	15,53	0,97	—	$NaNO_3 + NaCl$
2	53,19	32,95	12,21	1,65	—	—	—	—	—	—	$NaNO_3 + NaCl + Ba(NO_3)_2$
3	53,37	32,80	12,19	1,64	—	10,77	46,30	42,40	3,41	—	»
4	52,94	33,27	12,18	1,61	—	46,30	33,33	14,82	5,55	—	»
5	52,94	39,01	6,22	1,83	—	7,66	68,59	0,99	22,76	—	$NaNO_3 + Ba(NO_3)_2$
6	52,23	34,79	11,33	1,65	—	44,64	41,07	8,93	5,36	—	»
7	68,26	—	9,51	7,52	14,71	12,04	—	0,80	26,47	60,69	$Ba(NO_3)_2 + BaCl_2.2H_2O$
8	67,86	—	17,82	7,57	6,75	14,36	—	0,47	23,32	61,85	»
9	66,60	—	24,17	8,87	0,26	13,18	—	2,36	19,96	64,50	$Ba(NO_3)_2 + BaCl_2.2H_2O + NaCl$
10	67,36	—	24,09	8,46	0,09	14,69	—	7,66	7,86	69,79	»
11	67,05	—	24,53	8,22	0,19	11,01	—	32,65	25,06	31,28	»
12	66,75	—	24,65	8,53	0,07	8,73	—	55,91	3,45	31,92	»
13	66,57	—	24,63	8,79	0,01	8,57	—	51,67	18,54	21,22	»

L' esame dei resti porta ad escludere anche nel sistema quaternario l' esistenza di sali doppi o complessi: nei resti delle esperienze 7 a 13 bisogna tener presente che la massima parte dell' acqua è acqua di cristallizzazione del sale Ba Cl_2. $2H_2$ O, per cui la quantità percentuale di acqua libera esistente in questi sette resti è molto piccola e precisamente:

resto	N. 7,	H_2O % =	1,56
»	N. 8,	»	3,68
»	N. 9,	»	1,97
»	N. 10,	»	2,64
»	N. 11,	»	5,61
»	N. 12,	»	3,91
»	N. 13,	»	4,91

Le esperienze 2, 3, 4 portarono a soluzioni d' identica composizione, cioè sature dei tre sali Na N O_3, Na Cl e Ba (N $O_3)_2$ (punto M), e parimenti le esperienze 9, 10, 11, 12, 13 portarono alla stessa soluzione satura dei tre sali Ba $(NO_3)_2$, Ba Cl_2. 2 H_2O, Na Cl (punto N), sebbene e nell' uno e nell' altro caso si fosse partiti da quantità diverse dei tre sali; la grande variabilità di composizione dei resti mostra come sia da escludersi la presenza di sali doppi o complessi nelle fasi solide.

FIG 2. [1]

[1] **Nella superficie FEDN in luogo di $BaCl_2$ deve leggersi $BaCl_2 . 2HO$.**

Se ora, riferendosi al contenuto dei diversi sali in 100 molecole [intendendo per molecole i complessi molecolari equivalenti: $(Na\ Cl)_2$, $(Na\ N\ O_3)_2$, $Ba\ (N\ O_3)_2$, $Ba\ Cl_2$], uniamo insieme le composizioni delle soluzioni del sistema quaternario con le composizioni delle soluzioni dei sistemi ternari, sature di due sali con un ione a comune, possiamo con uno sguardo generale, osservare qual' è l' andamento della solubilità di due sali con un ione a comune in presenza di quantità variabili di un terzo sale (Tab. VI).

TABELLA VI.

Composizione delle soluzioni in molecole % a 30°

	% mol. H_2O	% mol. $(NaNO_3)_2$	% mol. $(Na\ Cl)_2$	% mol. $Ba(NO_3)_2$	% mol. BaCl	Sostanze di fondo
B	90,75	6,01	3,24	0	0	$NaNO_3$ + NaCl
	90,72	5,95	3,20	0,13	0	»
M	90,65	5,96	3,20	0,19	0	$NaNO_3$ + NaCl + $Ba(NO_3)_2$
H	90,33	9,31	0	0,26	0	$NaNO_3$ + $Ba(NO_3)_2$
	91,03	7,10	1,65	0,22	0	»
	90,41	6,37	3,02	0,20	0	»
M	90,65	5,96	3,20	0,19	0	$NaNO_3$ + NaCl + $Ba(NO_3)_2$
D	94,75	0	4,82	0	0,43	NaCl + $BaCl_2 . 2H_2O$
N	93,89	0	5,27	0,83	0,01	NaCl+$BaCl_2.2H_2O$+ $Ba(NO_3)_2$
F	95,84	0	0	0,81	3,35	$Ba(NO_3)_2$ + $BaCl_2.2H_2O$
	95,45	0	2,05	0,72	1,78	»
	94,66	0	3,82	0,73	0,81	»
N	93,89	0	5,27	0,83	0,01	$Ba(NO_3)_2$+$NaCl_2$+$BaCl_2.2H_2O$
M	90,65	5,96	3,20	0,19	0	$NaNO_3$ + NaCl + $Ba(NO_3)_2$
N	93,89	0	5,27	0,83	0,01	NaCl+$Ba(NO_3)_2$+ $BaCl_2.2H_2O$

Dall' esame dei risultati raccolti nella Tabella VI, si deduce che a 30° possono esistere in contatto colle soluzioni quattro corpi solidi: $Na\ NO_3$. Na Cl, $Ba\ (NO_3)_2$, $Ba\ Cl_2 .\ 2\ H_2O$. Poichè le soluzioni quaternarie sature di un corpo solido sono nello spazio rappresentate da una superficie, devono esistere nel caso nostro quattro superfici

di saturazione; le loro proiezioni sul piano della piramide sono rappresentate nella figura 2:

A H M B è la superficie di saturazione di $Na\ N\ O_3$
B M N D C » » » $Na\ Cl$
D N F E » » » $Ba\ Cl_2 . 2H_2O$
N F G H M » » » $Ba\ (NO_3)_2$

Le curve secondo le quali si intersecano a due a due le superfici di saturazione sono le curve di saturazione, le quali rappresentano le soluzioni sature di due sostanze contemporaneamente. Queste curve sono cinque:

B M è la curva di saturazione di $Na\ N\ O_3 + Na\ Cl$
H M » » » $Na\ NO_3 + Ba\ (N\ O_3)_2$
D N » » » $Na\ Cl + Ba\ Cl_2 .\ 2\ H_2\ O$
F N » » » $Ba\ Cl_2 .\ 2\ H_2O + Ba\ (N\ O_3)_2$
M N » » » $Na\ Cl + Ba\ (N\ O_3)_2$

I punti in cui convergono a tre a tre le curve di saturazione sono i punti di saturazione; essi rappresentano le soluzioni sature di tre sostanze; sono solamente due e cioè:

M è la soluzione satura di $Na\ N\ O_3 + Na\ Cl + Ba\ (N\ O_3)_2$
N » » » $Na\ Cl + Ba\ Cl_2 .2\ H_2O + Ba\ (N\ O_3)_2$,

I dati della tabella VI sono quelli che servono a disegnare le curve di saturazione e i punti di saturazione, i quali, sia nella tabella che nel diagramma, sono indicati colle stesse lettere: ed è perciò che, in corrispondenza alle cinque curve di saturazione, la tabella è divisa in cinque parti orizzontali.

Le altre curve della figura 2, e precisamente quelle che delimitano il campo delle soluzioni sature, sono le isoterme dei quattro sistemi ternari, sono cioè le curve di saturazione che rappresentano le soluzioni sature di un solo sale in presenza di un secondo sale con un ione a comune; e precisamente:

A B	è la curva di saturazione di	$NaNO_3$	in presenza di	$NaCl$
B C	» » »	$NaCl$	» »	di $NaNO_3$
C D	» » »	$NaCl$	» »	di $BaCl_2$
D E	» » »	$BaCl_2 . 2 H_2O$	in presenza di	$NaCl$
E F	» » »	$BaCl_2 . 2 H_2O$	in presenza di	$Ba(NO_3)_2$
F G	» » »	$Ba(NO_3)_2$	in presenza di	$BaCl_2$
G H	» » »	$Ba(NO_3)_2$	in presenza di	$NaNO_3$
H A	» » »	$NaNO_3$	in presenza di	$Ba(NO_3)_2$

Vediamo ora quali conclusioni si possono trarre dall' esame della fig. 2; anzitutto si può da essa dedurre quale sale solido può trovarsi in contatto con un altro sale solido in soluzione satura.

Il $NaNO_3$ solido p. es. può trovarsi in contatto con $NaCl$ e con $Ba(NO_3)_2$, ma non con $BaCl_2 . 2 H_2O$; invece il $NaCl$ e il $Ba(NO_3)_2$ possono trovarsi in contatto con qualunque degli altri sali.

Fig. 3.

Ciò viene a dirci che delle due coppie di sali, costituenti la coppia reciproca, è stabile alla temperatura di 30° la coppia $2 NaCl + Ba(NO_3)_2$; l'esame del sistema ad altre temperature sarebbe necessario

per stabilire la temperatura di trasformazione, di là dalla quale è invece stabile la coppia $2 Na N O_3 + Ba Cl_2$.

La figura 2 ci mostra la rappresentazione nello spazio proiettata sulla base della piramide, cioè sul piano $(Na N O_3)_2$, $(Na Cl)_2$, $BaCl_2$, $Ba (N O_3)_2$: possiamo ora prendere invece come piano di proiezione il piano perpendicolare alla base, piano che passa per il vertice W, cioè per $H_2 O$ e per la retta che unisce $(Na Cl)_2$ con $Ba(N O_3)_2$. Si ottiene in tal modo la fig. 3 in cui le lettere corrispondono a quelle della fig. 2.

Nella figura 3 gli assi H_2O. $(Na NO_3)_2$ e H_2O. $BaCl_2$ coincidono,. il primo trovandosi dietro al secondo; gli altri due assi H_2O. $Ba(No_3)_2$ e H_2O. $(NaCl)_2$, che giacciono nel piano di proiezione, sono fra loro perpendicolari. Le proiezioni delle curve che trovansi nella metà anteriore della piramide sono segnate con linee grosse, mentre quelle le cui curve trovansi nella metà posteriore sono segnate con linee sottili. Le curve di saturazione dei sistemi ternari sono a tratto intero, quelle del sistema quaternario invece sono a piccoli tratti.

Dall' insieme delle due proiezioni è facile immaginare la posizione nello spazio delle curve e dei punti di saturazione.

R. Istituto Tecnico di Asti, settembre 1912.

Bupleurol - L'alcool dell'essenza di bupleurum fruticosum.

Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO.

(Giunta il 6 gennaio 1913)

Scopo della presente ricerca fu di estrarre ed identificare l'alcool e gli altri componenti che accompagnano il β-fellandrene, costituente principale dell'essenza di *Bupleurum fruticosum*. L'estrazione dell'alcool fu dapprima eseguita su l'essenza dei fiori, perchè più ricchi in detto componente; poi sull'essenza di tutta la pianta.

Essenza dei fiori. — L'essenza ottenuta per distillazione in corrente di vapore presentava le costanti:

Ps $(13^0) = 0,8593$; αd $(16^0) = + 32,09$; Nd $(16^0) = 1,4806$.

Is 8,81; I. ac. 22,90: acidità 2,96; alcool libero 2,45; etere 3,10; alcool totale 6,44 $^0/_0$.

Distillata frazionatamente nel vuoto, diede una frazione finale

(Ps = 0,9376 ; αd = + 1,77 ; Nd = 1,4840), dalla quale, saponificando e distillando in corrente di vapore, si ebbe un residuo (polimero del β-fellandrene) e le frazioni :

	Ps	Nd	α . d
I	?	1,4780	?
II	0,8983	1,4789	+ 9,774
III	0,9155	1,4789	+ 8,362
IV	0,0994	1,4796	+ 5,160

Per la composizione, le due ultime si avvicinano agli alcooli $C_{10}H_{20}O$, ma non fu possibile nei primi tentativi isolarne composti definiti. Perciò, esaurito il materiale proveniente dai fiori, si ricorse alla

Essenza della pianta integrale. — Distillammo frazionatamente nel vuoto kg. 5 di essenza proveniente dalla pianta integrale, foglie, fiori e rami.

Il residuo, cmc. 430, saponificato e distillato frazionamente in corrente di vapore, diede un residuo semisolido e le seguenti frazioni :

	cmc	α . d	Nd
i	40	+ 12,50	1,4782
il	50	+ 12,00	1,4810
ilI	45	+ 7 ?	1,4802
IV	35	+ 8,60	1,4791
V	35	+ 8,30	1,4791
VI	25	+ 4,80	1,4770

Le proprietà fisiche, variando irregolarmente, indicano la presenza di parecchi componenti.

I primi tentati per isolarne composti definiti si fecero coll'*isocianato di fenile* ; ma da nessuna frazione si ottenne prodotto cristallino, oltre l'urea.

Coll'*anidride ftalica* non si potè ottenere lo ftalato acido dell'alcool operando sull'alcoolato sodico in soluzione eterea. Migliori risultati diedero i seguenti metodi :

1. Gr. 5 della terza frazione si riscaldarono per mezza ora all'ebollizione, con grammi 4 di anidride ftalica. Dopo raffreddata, la massa si sbattè con soluzione diluita di carbonato sodico ; si estrasse

con etere la soluzione alcalina, che trattata con idrato sodico concentrato a caldo, diede un olio rossastro galleggiante sul liquido.

L'olio, raccolto e saponificato, dopo trattamento in corrente di vapore d'acqua, aveva un gradevole, ma tenue, odore di rose.

L'etere invece estraeva un olio di odore pungente: Ps = 0,8944; α . d = + 13°,00; Nd = 1,4802.

Ripetendo l'operazione su cc. 20 in bagno di lega a 170° si ha, dal composto ftalico, l'alcool, coi caratteri seguenti: Nd = 1,4443; α . d = + 1°,29.

La parte che si estrae con etere dà invece: Nd = 1,4883; α . d = + 4°,40.

È notevole la diminuzione dell'attività ottica di questa frazione, attività dovuta, è evidente, all'alta temperatura cui l'essenza fu sottoposta; d'altra parte le analisi dell'alcool non furono tali da permetterci di ricavarne una formola.

II. Un più blando metodo di estrazione (separazione degli alcooli tanacetilici) ([1]) ci dette migliori risultati.

Agimmo comparativamente sopra le frazioni estreme, I e VI.

Gr. 10 della prima frazione, sciolti in gr. 50 di etere di petrolio leggero, si fecero reagire con gr. 2 di sodio in fili, a freddo, per 24 ore.

La reazione poi completammo con leggero riscaldamento della massa per 12 ore.

Dopo altre 12 ore, il tutto si versò in 250 cmc. di etere di petrolio con sospesi gr. 9,5 di anidride ftalica polverizzata e distillata di recente. La massa si riscalda e diventa gelatinosa. Dopo 50 ore si sbatte con 350 cmc. di acqua alcalina per KOH, che porta in soluzione l'etere acido ftalico; e la soluzione alcalina viene liberata dalla parte che non ha reagito, estraendola ripetutamente con etere di petrolio.

La soluzione alcalina acidificata dà una massa oleosa rossastra, meno densa dell'acqua, costituita dall'etere ftalico, il quale non cristallizza neppure dopo lunghissimo tempo. Saponificata, dà un olio, che distillato in corrente di vapore, si presenta quasi incolore, di gradevole odore di rose: Ps = 0,8585; Nd = 1,4499.

È inattivo alla luce polarizzata!

([1]) Paolini, Gazzetta Chimica Ital. 1912, pag. 41.

L'analisi diede:

Sost.: gr. 0,3048; CO_2 gr. 0,8529; H_2O gr. 0,3523.

Trovato C °/₀ 76,31; H °/₀ 12,84.

Questa composizione parla per la formola $C^{10}H^{20}O$ (C °/₀ 76,9; H °/₀ 12,8), in base alla quale si ha Mr = 48,81.

La stessa operazione si ripetè su la VI frazione, e si ebbe analogo risultato; solo, essa diede la resa del 40 °/₀, assai maggiore della prima, indicando che alcool dall'odore di rose, inattivo, si accumula nelle frazioni ad ebullizione più elevata.

Distillando l'etere di petrolio, col quale si era estratta la soluzione alcalina dello ftalato, si ottenne un olio, che, frazionato, diede:

	P. eb. (H = 764)	Nd(14)	Deviaz.
I	203°	1,4768	+ 18°,56
II	225°	1,4832	+ 15°,56

III. Per evitare l'azione del sodio sul composto che accompagna l'alcool (interessante ad isolare per conoscere i rapporti reciproci) fatto che rende questi dati poco attendibili e per abbreviare il tempo di estrazione dell'alcool, seguimmo un altro metodo ancora più blando, che ci diede i migliori risultati:

Gr. 30 di un miscuglio di V e VI frazione, si scaldarono a b. m., per 12 ore, con gr. 28 di anidride ftalica.

La massa, semisolidificata, si versò poi in cmc. 350 di acqua, alcalina per KOH per sciogliere l'etere acido.

La soluzione alcalina si estrasse ripetutamente con etere; si eliminò con leggero riscaldamento l'etere sciolto: indi si alcalinizzò con NaOH per diminuire la solubilità dell'etere ftalico sciolto, e la massa si scaldò leggermente a b. m. fino a che lo strato oleoso rossastro più non aumentava di spessore.

In gran parte lo strato si compone del sale sodico dell'etere ftalico e dell'alcool libero; separato e saponificato, diede a sua volta l'alcool, che, distillato in corrente di vapore, presentava i caratteri:

Odore leggero di rose.

Ps (17) = 0,8697; α . d = + 2°,25; Nd = 1,4589.

L'attività ottica e l'indice di R^{r}. alquanto elevato ci determinarono a ripetere sull'alcool il trattamento coll'anidride ftalica, dopo il quale l'alcool si ebbe più puro. I caratteri di questo alcool, che, per l'origine, noi chiameremo *Bupleurol* sono:

Odore gradevole e tenue di rose; Ps = 0,8490 (17°); α . d = 0,00; Nd = 1,4508;

dai quali si deduce M.r. = ($C^{10}H^{20}O$) = 49,48; calcolato = 49.27.

Il punto di ebullizione, a 762 mm., è 209°-210.

L'etere usato per estrarre la soluzione alcalina dà a sua volta un olio (Ps = 0,9393; Nd = 1,4894; α . d = + 17°,35).

Purificato, ripetendovi il trattamento con anidride ftalica dà infine: Ps = 0,9264; Nd = 1,4909; α . d = + 14°,93.

Analisi: Sost. gr. 0,3154; CO^2 gr. 0,9585: H^2O gr. 0,3154.

Da cui: Trovato C % 78,52; H % 10,52. Calcolato per $C^{10}H^{16}O$: C % 79,00; H % 10,40.

Si tratta evidentemente di un $C^{10}H^{16}O$. Esso è il *portatore dell'odore* caratteristico acre e pungente che si sente nell'odore dell'essenza del B. fr. mischiato al suo gradevole profumo.

Colora vivamente il reattivo di Schiff, riduce il nitrato di argento ammoniacale.

Ha in complesso i caratteri di un composto carbonilico; ma nei molti tentativi fatti con idrossilammina e semicarbazide ecc., non si potè ottenere finora un composto cristallizzato. Di questo componente dell'essenza, importantissimo per le sue relazioni coll'alcool, si continuerà lo studio.

Comportamento chimico del « bupleurol »

Numero di bromo. — Il Bupleurol somma facilmente bromo. Da una esperienza eseguita sulla sua soluzione cloroformica, si ha la conferma di ciò che apparve per le sue proprietà fisiche; della presenza, cioè, di un solo doppio legame. Il Bupleurol è quindi un alcool olefinico, come erasi previsto. Il composto bibromurato è oleoso.

Sale argentico dell'etere acido. — Si ottenne dall'etere ftalico sciolto nella quantità calcolata di ammoniaca, trattando con nitrato di Ag. È un precipitato voluminoso, fioccoso. Si purifica sciogliendo in benzolo e precipitandolo da questo con alcool metilico. Ricristallizzato due volte, fonde, decomponendosi, a 135°. La sua composizione corrisponde a $C^{18}H^{23}O^4$ Ag.

Isocianato. — L'alcool reagisce energicamente coll'isocianato di fenile. Eseguendo l'operazione con grammi 2 di alcool ed 1,5 di iso-

cianato, si ha una reazione assai energica, e dalla massa si separano cristalli di urea.

Come prodotto della reazione si ha un olio denso, di odore assai dissimile da quello dell'olio originale e del quale Nd=**1,5108**. Esso non cristallizza da alcuno dei solventi, neppure dopo lunghissimo tempo.

Ripetendo invece l'operazione su grammi 0,5 di alcool con la quantità calcolata di isocianato si ha pure una azione energica, con sviluppo di calore. Il prodotto della reazione, lavato con poco etere per liberarlo dall'eccesso di reattivo, indi sciolto in alcool e riprecipitato con acqua, si estrae da questo con etere di petrolio, dal quale cristallizza in aghetti lucenti fusibili a 45°: è l'*uretano del bupleurol.*

Ossidazione dell'alcool. — L'ossidazione venne eseguita nelle identiche condizioni nelle quali Tiemann e Schmidt (Ber. XXX, 54) ossidano il citronellol.

Gr. 5 dell'alcool si versano a poco a poco nella calcolata quantità di miscuglio Beckmann (gr. 6 di bicromato di K; cmc. 5 di H_2SO_4 concentrato e cmc. 30 di acqua). La massa si scalda vivamente e si colora in verde cupo, poi si separa una parte solida, nera, costituita da un composto cromico. A reazione finita, si scalda ancora un poco la massa, per decomporre il composto solido: indi si lascia raffreddare e si estrae dopo un'ora con etere.

L'etere si separa colorato in verde, mentre la soda si colora in bruno. Per distillazione lenta dell'etere, si ha un residuo oleoso che si sottopone a distillazione in corrente di vapore. Si ottengono cosi due frazioni: una, *A*, volatile, di gradevolissimo odore citrigno, cmc. 3; l'altra, *B*, non volatile in tali condizioni. La fraz. *A* a sua volta viene sbattuta con una soluzione al 30 °/₀ di bisolfito sodico, da cui l'anidride solforosa libera fu espulsa con una corrente di aria (Ber. XXXI, 3295).

Dopo alcune ore, si separa una piccola quantità di composto bisolfitico in cristallini, che raccolti alla pompa e lavati con alcool ed etere, dànno, per trattamento con cloridrato di semicarbazide e carbonato sodico, un semicarbazone cristallino, fusibile a 135°. Poichè le acque madri colorano rapidamente ed intensamente il reattivo di Schiff, questo prodotto di ossidazione è una aldeide.

Le acque madri del bisolfito si estraggono con etere. Dopo la estrazione, trattate alla loro volta con carbonato sodico e cloridrato

di semicarbazide, dànno invece un semicarbazone cristallino fusibile a 97°, anch'esso corrispondente ad un composto aldeidico.

L'etere col quale si estrassero le acque bisolfitiche, dà, per distillazione lenta un olio giallognolo, di odore gradevole, il quale *non* colora il reattivo di Schiff; cmc. 2,5. Di esso, Nd a 25° = 1,4419; P. eb. 217°, ed evidentemente è un chetone, perchè, trattato colla semicarbazide, dà un semicarbazone cristallino che fonde a 189°-190° e si presenta in sottilissime lamine argentee.

La frazione non volatile, residuo della distillazione in corrente di vapore, del prodotto integrale della ossidazione, è un olio rosso che bolle a 207°; Nd = 1,4521. Evidentemente è l'etere dell'alcool originario coll'acido, che si forma per ossidazione spinta di questo; analogamente a quanto avviene per il Citronellol, il quale dà appunto il Citronellato di Citronellile. L'etere ha un gradevole odore citrigno.

Infine la soluzione alcalina colla quale si è scolorato l'etere che estrasse il prodotto dell'ossidazione dal miscuglio ossidante, acidificata e distillata in corrente di vapore, dà un olio giallo, di odore simile a quello degli acidi grassi superiori, a reazione fortemente acida (Nd = 1,4370). Questo è l'acido corrispondente all'alcool originario, come il Citronellico corrisponde al Citronellol.

Come vedesi, in questo modo abbiamo ottenuto tutta la serie dei composti corrispondenti a quelli che derivano dal Citronellol e che ci permette di trarre le seguenti conseguenze circa la natura dell'alcool:

I. Per le sue proprietà fisiche (basso Ps e Nd), è un alcool olefinico.

II. Per la sua inattività ottica, inattività che si riscontra anche nella parte volatile del prodotto di ossidazione, in esso probabilmente non esistono atomi di carbonio asimmetrico.

III. Per la sua attitudine a reagire, anche allo stato libero, coll'anidride ftalica: per la sua ossidabilità a composti aldeidici: per il suo punto di ebullizione elevato in confronto dell'*Androl*, suo isomero terziario: per il suo odore di rose, comune a tutti gli alcooli olefinici primarii, è da ritenersi alcool primario.

IV. Il numero di bromo indica la presenza di un solo doppio legame.

V. Il Bupleurol è diverso dagli alcooli isomeri olefinici sinora conosciuti.

Invero, se qualche proprietà chimica e fisica di questo alcool farebbe pensare al Citronellolo racemico — dal quale non varrebbe a distinguerlo la differenza nel punto di fusione dell'etere ftalico argentico, riferendosi l'uno al composto attivo, l'altro all'inattivo e se a rafforzare il dubbio sta il fatto che per ossidazione del Bupleurol si ha un'aldeide il di cui semicarbazone fonde a 97° (molto vicino cioè a quello del citronellal racemico), ed un'altra che dà un semicarbazone fusibile vicino a quello dal citral integrale, che (per quanto non siasi ottenuto) pure può pensarsi derivare dal Citronellol; si hanno importantissimi fatti che parlano contro questa ipotesi:

1°) la grandissima differenza nel potere odorante, tanto che, mentre qualche goccia di Citronellol più o meno attivo è sufficiente a profumare di odore di rose una stanza, l'odore di Bupleurol è invece assai tenue;

2°) la grande differenza (circa 15°) nel P. eb. e nel Ps;

3°) la differenza nei punti di fusione dei semicarbazoni dei due chetoni derivanti dalle ossidazioni e che, essendo per entrambi inattivi, dovrebbero coincidere: invece, quello dell' Isopulegone, corrispondente al Citronellol, fonde a 169°-170°, e l'altro fonde a 189°-190°.

Neppure coll'altro alcool olefinico naturale, $C^{10}H^{20}O$, potrebbe confondersi il Bupleurol, cioè coll'Androl, trovato dal Semmler nei frutti del finocchio acquatico. Esso ne differisce per la qualità dell'odore P. eb., Ps., e sopra tutto per il potere rotatorio: nè potrebbe essere Androl racemico, anche per il fatto che, secondo il Semmler, l'Androl non dà prodotto di ossidazione e tutte le sue proprietà lo rivelano alcool terziario.

Riassumendo, la formola grezza del Bupleurol è $C^{10}H^{20}O$. Per la sua struttura è diverso dai suoi due isomeri sinora studiati, il Citronellol e l'Androl. La formola che ad esso crediamo dover attribuire è la (I).

Esso sarebbe quindi un diidroderivato del Nerol (II)

$$\begin{matrix} CH^3 \\ \rangle CH-CH^2.CH^2.CH^2.\underset{\underset{CH^2}{\|}}{C}-CH^2.CH^2OH \\ CH^3 \end{matrix}$$

Bupleurol (I)

$$
\begin{array}{l}
CH^3 \\
\quad \rangle C{=}CH\,.\,CH^2\,.\,CH^2\,.\,C{-}CH^2\,.\,CH^2OH \\
CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH^2
\end{array}
$$

Nerol (II)

col doppio legame nella estremità della catena saturato, e ciò per le ragioni che saranno esposte nella Nota seguente.

Ringraziamo il laureando G. Curreli per l'aiuto che ci ha dato nella estrazione ed isolamento dell'alcool.

Cagliari. Istituto di Ch. gen. della R. Università.

Azione dell'acido arsenioso arsenico e fosforico sull'albumina.

Nota di C. BONGIOVANNI.

L'Ill.mo prof. Dioscoride Vitali [1] ha tentato di ottenere composti arsenico albuminoidei facendo reagire gli acidi arsenioso ed arsenico con soluzioni albuminoidee. Il suddetto autore non è riuscito a separare alcun prodotto, però ha ammesso che le prove da lui fatte non sono sufficienti per escludere la possibilità della formazione di composti arsenicali dell'albumina a cagione dell'idrolisi a cui questi probabilmente anderebbero soggetti.

Il metodo seguito dal prof. Vitali è stato il seguente:

Ad una soluzione di ovoalbumina aggiunge una soluzione di acido arsenioso, lascia a sè il miscuglio per 24 ore, trascorso questo tempo versa sulla miscela un miscuglio di etere ed alcool sino a completa precipitazione. Il precipitato viene raccolto su filtro e lavato con alcool ed etere fino a scomparsa di arsenico nelle acque di lavaggio.

Il precipitato risultò assolutamente privo di arsenico. Nemmeno scaldando anidride arseniosa ed albumina fino alla coagulazione di quest'ultima fu possibile combinare le dette due sostanze.

Persuaso che i metodi chimici non possono sempre svelare combinazioni difficilmente separabili, ho tentato di procedere con mezzi chimico-fisici al riconoscimento di tali combinazioni, ed ho ritenuto

[1] Atti del II Congresso nazionale di Chimica Applicata. pag. 385.

assai convenienti i metodi elettrici. Di una soluzione dell'acido in esame venne determinata la conduttività specifica, venne poscia determinata la conduttività di una soluzione di albumina di recente preparata. Si determinò infine la conduttività di mescolanze delle due soluzioni al momento stesso della mescolanza e dopo 24 ore.

Riporto qui i risultati delle mie esperienze:

Sistema acido arsenioso-albumina

soluzione satura di H_3AsO_3; *albumina* 3 °/₀ *circa Temp.* 23°.

cm³ H_3AsO_3	cond. specifica	cm³ albumina	cond. specifica	somma delle due conduttività	conduttività della miscela
20	0,007	20	0,247	0,2477	0,249
40	0,013	40	0,500	0,513	0,502
60	0,026	20	0,26	0,286	0,290

Sistema acido arsenico ed albumina

Conc. acido arsenico 20 °/₀₀ *circa conc. albumina* 3 °/₀ *circa.*

Temp. 22°

5	2,50	50	1,2	3,7	2,4
5	2,50	20	0,41	2,91	2,5
10	4,3	20	0,41	4,71	4,5
20	6,43	20	0,26	6,69	6,0
30	10,2	20	0,25	10,45	10,0

Ho fatto pure ricerche su altro sistema di acido

arsenico ed albumina

conc. dell'acido arsenico: 15 °/₀₀ *circa, Temp* 19°.

cm³ H_3AsO_4	cond. specifica	cm³ albumina	cond. specifica	somme delle due conduttività	conduttività delle 2 soluzioni
20	5,1	20	0,75	5,85	5,0
20	8,2	20	0,75	8,95	7,8

Altre determinazioni vennero eseguite sul sistema

acido fosforico ed albumina Temp. 19°

conc. acido fosforico H_3PO_4: 6 °/₀₀ *conc. alb.* 5 °/₀ *circa.*

10	4,8	10	0,42	5,2	4,2
20	8,9	10	0 42	9,36	8,9
30	10	20	0,75	10,75	9,7
40	13,5	20	0,69	14,10	14,7

Le conduttività non variarono apprezzabilmente dopo 24 ore.

Dalle suesposte ricerche risulta che le mescolanze delle soluzioni degli acidi suddetti e l'albumina hanno conduttività minore della somma delle conduttività delle soluzioni separate. Tale diminuzione pare più sensibile per quelle mescolanze nelle quali l'albumina è in forte eccesso.

Secondo gli studi di Levi (Gazz. Chim. Ital. Voi. 30 P. II p. 64) parrebbe che le soluzioni colloidali non varino il grado di dissociazione e nemmeno la velocità di spostamento degli ioni in modo da modificare in modo sensibile la conduttività elettrica degli elettroliti sciolti in essi. Le ricerche di altri autori, specialmente quelle di Arrhennius e di Hamburger, dimostrerebbero invece che i colloidi esercitano un'azione rallentatrice del moto degli ioni. Pure le mie tenderebbero a dimostrare tale azione.

Si deve inoltre osservare che i sali comunemente contenuti nelle albumine non agirebbero sugli acidi aggiunti in modo da produrre la diminuzione di conduttività da me riscontrata, infatti calcinando un certo numero di cm^3 di soluzione d'albumina e aggiungendo il residuo degli acidi si ottiene una conduttività maggiore di quella che si riscontra aggiungendo la soluzione d'albumina. Sembrando poi che la diminuzione di conduttività sia, come si disse, dipendente dalla concentrazione dell'albumina rispetto a quella degli acidi aggiunti, si deve ammettere che la diminuzione di conduttività non sia attribuibile a combinazioni fra la molecola albuminoidica e quella degli acidi aggiunti. Infatti se tali combinazioni prendessero origine, la conduttività dovrebbe diminuire tanto aumentando l'acido quanto l'albumina. Da questo si è esposto mi sembra di potere concludere che: 1° l'albumina non si combina con gli acidi arsenioso, arsenico, fosforico.

2° Che i liquidi colloidali esercitano una certa azione rallentatrice sul moto degli ioni.

Rimini — Laboratorio dell'Istituto Tecnico, Ottobre 1912.

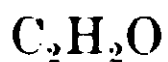
Sopra alcuni derivati dell' ossiidrochinone

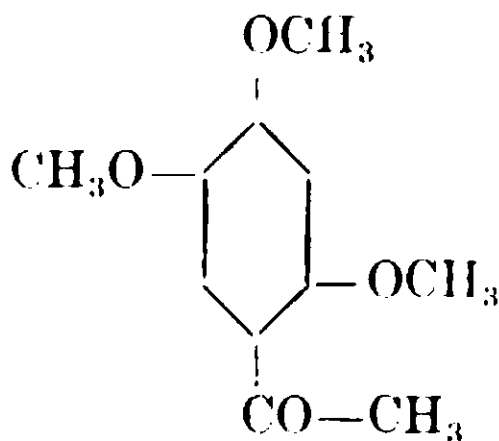
Nota IX di G. BARGELLINI.

In una Nota (1) pubblicata nel 1910 comunicai una serie di esperienze eseguite col dott. Avrutin sopra una particolare trasformazione che subisce l'ossiidrochinon–triacetato quando si riscalda a 140° con cloruro di zinco solo senza solventi, oppure anche adoprando come solvente l'acido acetico o l'acido mono-cloro-acetico.

In tali condizioni si formano sempre due prodotti della reazione, una *sostanza bianca* solubile nel benzolo e fusibile a 165°-166° e una *sostanza rossa* insolubile nel benzolo e fusibile a 200°-202°.

Ambedue, sottoposte all'analisi, dànno numeri concordanti colla formula più semplice

$$C_2H_2O$$

Per azione del solfato dimetilico, tutt'e due queste sostanze si trasformano in 2-4-5-trimetossi-acetofenone

OCH_3 | CH_3O- [anello benzenico] $-OCH_3$ | $CO-CH_3$

identico a quello (2) ottenuto per azione del cloruro di acetile sull'ossiidrochinon-trimetiletere in presenza di cloruro di alluminio sublimato.

Ciò dimostra non solo che in questi due composti un gruppo acetilico è legato direttamente all'anello benzenico, ma dimostra contemporaneamente la posizione che questo gruppo $-CO-CH_3$ è andato ad occupare nella migrazione dall'ossigeno al carbonio dell'anello compiuta per azione del $ZnCl_2$.

Scrissi inoltre in quella Nota che, siccome la sostanza bianca si trasforma in sostanza rossa per lunga ebollizione con acqua o con

(1) Bargellini e Avrutin. Gazz. Chim. Ital., 40 (2) 347 (1910) — C. B. 1911 (1) 217.

(2) Bargellini e Avrutin. Gazz. Chim. Ital., 40 (2) 342 (1910) — C. B. 1911 (1) 216.

acidi, essa deve essere un prodotto più acetilato della sostanza rossa, la quale è probabilmente il 2-4-5-triossi-acetofenone stesso.

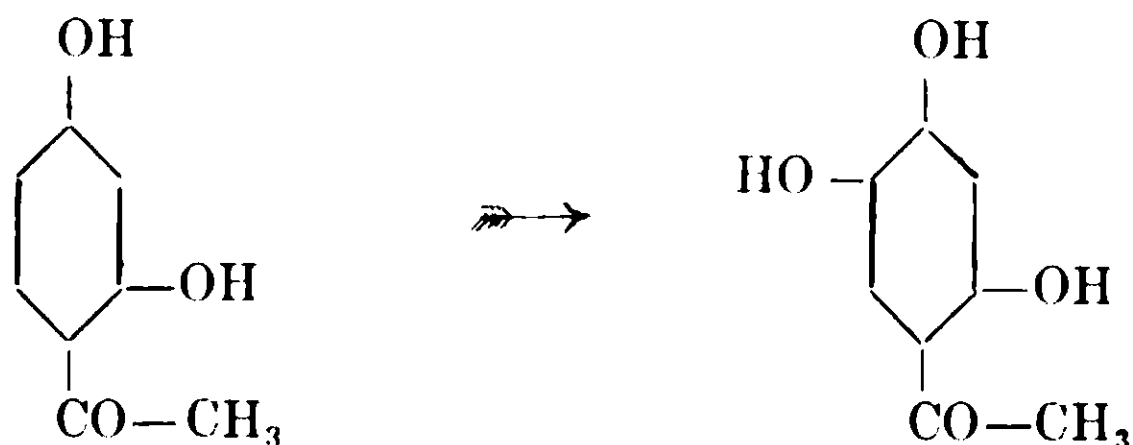
Avvertii ancora che avevo eseguito alcune determinazioni di peso molecolare dalle quali sembrava che la sostanza bianca fosse un biacetil-triossi-acetofenone e annunziai che avrei continuate le esperienze.

Ma il mio collaboratore partì dall'Italia e io continuai queste ricerche con molta lentezza, perchè occupato in altri lavori.

Una Nota pubblicata recentemente da Heller [1] sopra una simile trasposizione che subisce il pirogallol-triacetato per azione del $ZnCl_2$ a 145^0, mi spinge a pubblicare ora i resultati che finora ho ottenuti.

I. — Dalle nuove ricerche che ho eseguite risulta chiaro prima di tutto che la sostanza rossa fusibile a 200^0-202^0 è *2-4-5-triossi-acetofenone*, non solo perchè si può ottenere anche per saponificazione della sostanza bianca, ma sopratutto perchè ho potuto prepararla ancora trattando con persolfato di potassio il resacetofenone in soluzione alcalina.

In queste condizioni si ha introduzione di un nuovo ossidrile fenico nell'anello benzenico, in modo analogo a quanto dimostrai che avviene col peonolo [2] e il 2-4-diossi-acetofenone si trasforma in 2-4-5-triossi-acetofenone

OH —OH CO—CH_3 → OH HO— —OH CO—CH_3

Così resta ancora di nuovo dimostrata la posizione del gruppo —CO—CH_3 nell'anello rispetto ai tre ossidrili fenici.

II. — Per azione del cloruro di benzoile sulla sostanza rossa sciolta in piridina si forma il *tribenzoil-triossi-acetofenone ;* ma quando si fa la stessa reazione con la sostanza bianca, si ha saponificazione

[1] Heller, B., 45, 2389 (1912) — C. B. 1912 (2) 1635.

[2] Bargellini e Aureli, Gazz. Chim. Ital., 41 (2) 590 (1911) — C. B., 1911 (2) 1530.

dei gruppi acetilici uniti all'ossigeno e si forma lo stesso tribenzoil-triossi-acetofenone.

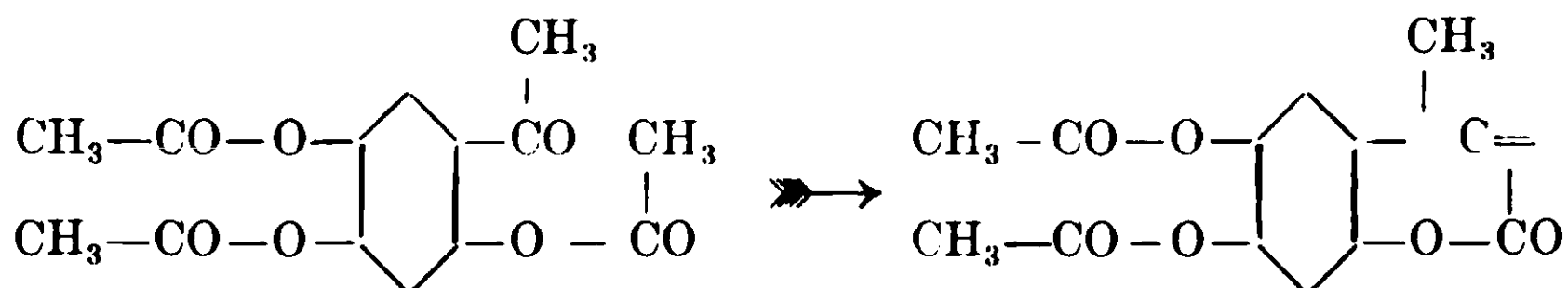
L'azione del cloruro di benzoile porta quindi poca luce per conoscere in che cosa consiste la differenza fra queste due sostanze.

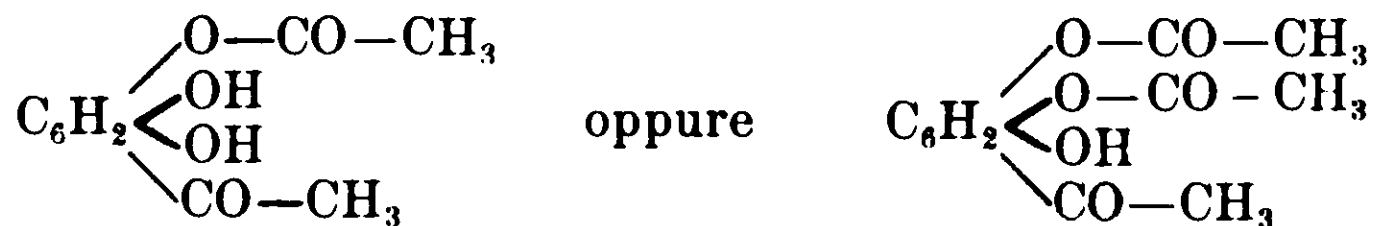
III. — Facendo agire il cloruro di acetile tanto sulla sostanza rossa, quanto sulla sostanza bianca, si ottiene un altro prodotto, fusibile a 110°-111°, anch'esso corrispondente alla formula più semplice

$$C_2H_2O$$

il quale per tutti i suoi caratteri è da considerarsi come *triacetil-triossi-acetofenone*.

IV. — Infine riscaldando la sostanza rossa o la sostanza bianca con anidride acetica e acetato sodico, si ottiene la stessa *biacetil-β-metil-esculetina* che in una Nota precedente [1] descrissi per averla ottenuta per mezzo dell'etere acetacetico. È chiaro che in questa reazione tanto dalla sostanza rossa quanto dalla sostanza bianca si deve formare prima il triacetil-triossi-acetofenone, il quale poi, perdendo acqua, dà la biacetil-β-metil-esculetina

```
                           CH3                                  CH3
                  /\        |                          /\        |
CH3—CO—O—|  |—CO   CH3              CH3—CO—O—|  |—   C=
                 |  |        |      ——→                |  |        |
CH3—CO—O—|  |—O — CO               CH3—CO—O—|  |—O—CO
                  \/                                    \/
```

Ora, se dalla I delle reazioni che qui descrivo si poteva concludere che la sostanza rossa non è altro che 2-4-5-triossi-acetofenone; se della III si poteva dedurre che la sostanza bianca non è triacetil-triossi-acetofenone (ma che anzi in esso si trasforma per azione del cloruro di acetile), rimaneva ancora da dimostrare sperimentalmente se tale sostanza bianca fosse mono-acetil-triossi-acetofenone oppure biacetil-triossi-acetofenone

$$C_6H_2\begin{cases} O-CO-CH_3 \\ OH \\ OH \\ CO-CH_3 \end{cases} \quad \text{oppure} \quad C_6H_2\begin{cases} O-CO-CH_3 \\ O-CO-CH_3 \\ OH \\ CO-CH_3 \end{cases}$$

Questo dubbio è stato risolto determinando il peso molecolare di questa sostanza bianca fusibile a 165°-166° e determinando la

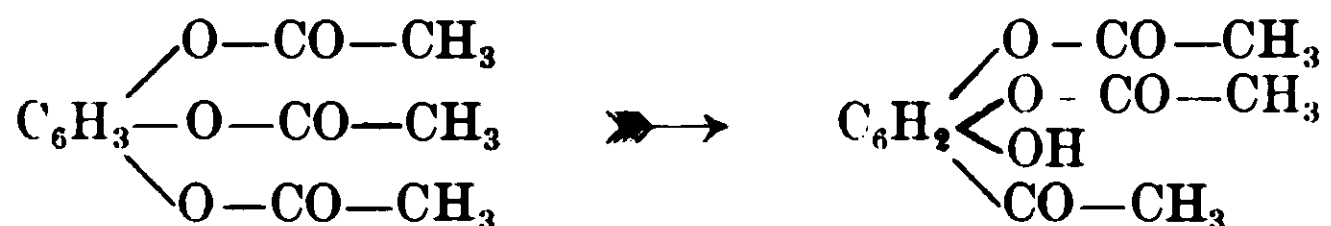
[1] Bargellini e Martegiani, Gazz. Chim. Ital., 41 (2) 614 (1911) — C. B. 1912 (1) 906.

quantità di acido acetico che viene saponificato quando la sostanza si riscalda con acido solforico.

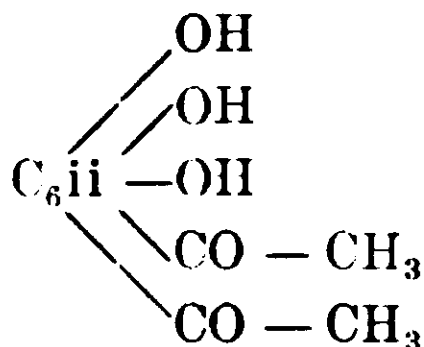
Da queste esperienze risulta che la sostanza bianca è *biacetil-triossi-acetofenone.*

Quale dei tre ossidrili (2, 4 o 5) è libero, non è facile poter decidere, nè io mi sono occupato di fare esperienze per ricercarlo.

La reazione fra $Zn\,Cl_2$ fuso e ossiidrochinon-triacetato a 140° deve dunque essere interpretata come una migrazione di *uno solo* dei tre gruppi acetilici deil'ossiidrochinon-triacetato dall' ossigeno al carbonio dell' anello, migrazione che conduce alla formazione di un biacetil-triossi-acetofenone (sostanza bianca).

$$C_6H_3\begin{cases} O-CO-CH_3 \\ O-CO-CH_3 \\ O-CO-CH_3 \end{cases} \longrightarrow C_6H_2\begin{cases} O-CO-CH_3 \\ O-CO-CH_3 \\ OH \\ CO-CH_3 \end{cases}$$

Contemporaneamente da alcune molecole vengono saponificati tutti i gruppi acetilici uniti agli atomi di ossigeno e si forma cosi insieme (in quantità variabili) il 2-4-5-triossi-acetofenone (sostanza rossa).

In nessun caso ho mai notato col $Zn\,Cl_2$ la formazione di un composto che potrebbe supporsi fosse un triossi-diacetofenone [1].

$$C_6H\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \\ CO-CH_3 \\ CO-CH_3 \end{cases}$$

D'altra parte una simile migrazione di gruppi acetilici dagli ossidrili fenici all' anello benzenico non è un fatto nuovo e tale da far rimanere in dubbio che la reazione da me descritta con l' ossi-

[1] Soltanto riscaldando l' ossiidroohinon-triacetato col doppio del suo peso di cloruro di alluminio sublimato per circa un' ora a 140°, ho notato la formazione di una sostanza gialla fusibile a 186°-187° la quale, sottoposta ali' analisi ha dato anch'essa resultati concordanti colla formula più semplice

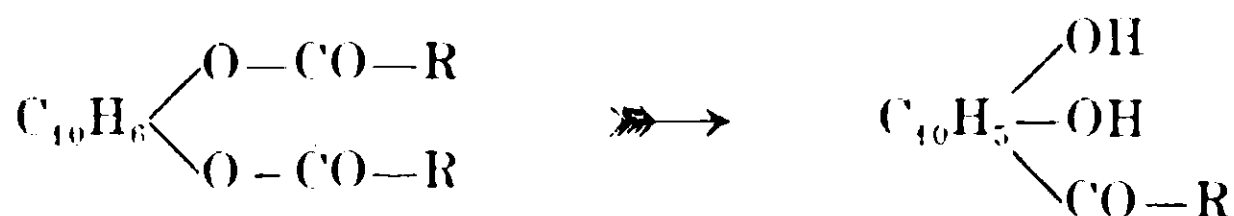
$$C_2H_2O$$

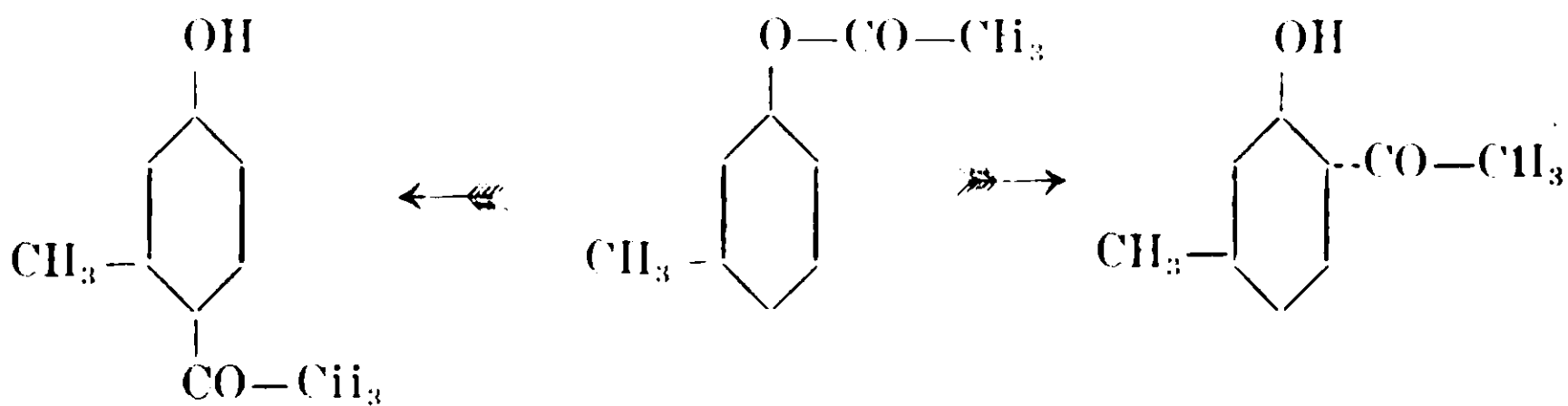
Di questa sostanza, che è probabilmente il triossi-diacetofenone cercato o un suo derivato acetilico, ho cominciato lo studio, del quale presto riferirò i resultati.

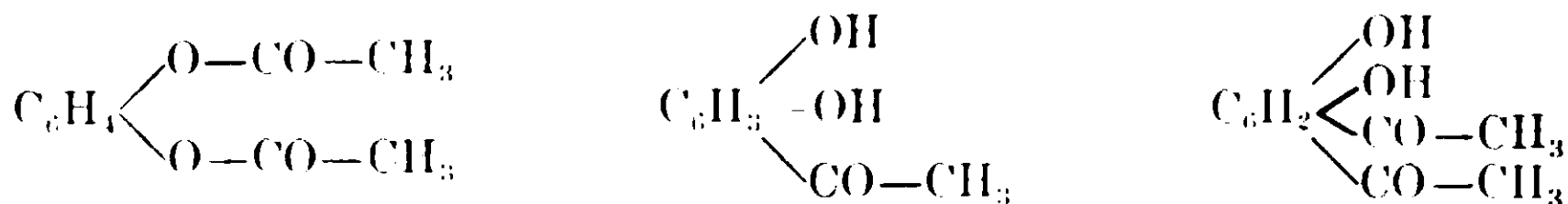
idrochinon-triacetato avvenga veramente nel modo sopra indicato.

In molti altri casi simili sono state constatate analoghe migrazioni di gruppi acilici.

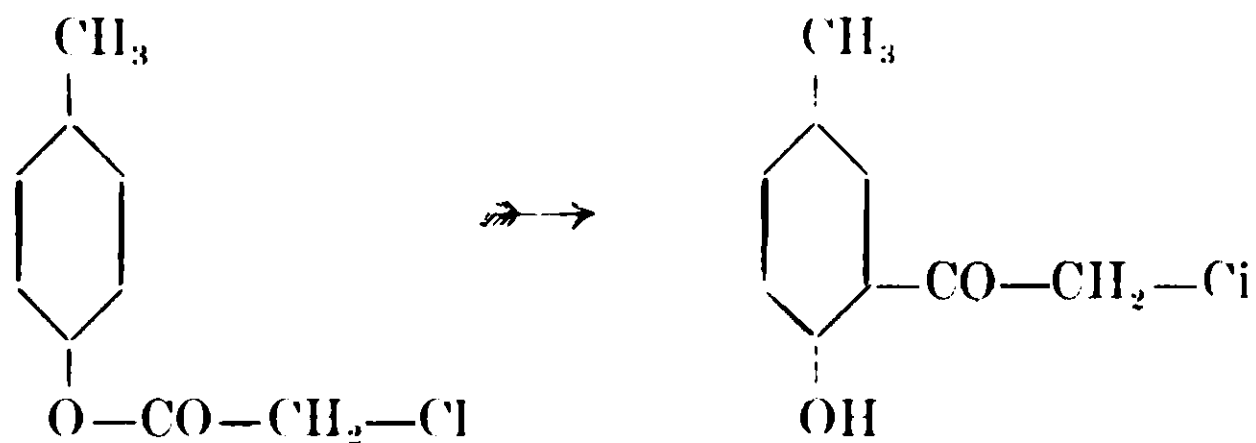
In un brevetto (1) del 1902 venne descritta la preparazione del metil-1-8-diossi-naftil-chetone e del fenil-1-8-diossi-naftil-chetone ottenuti riscaldando a 140–150° con $Zn\ Cl_2$ il diacetiil-derivato o il dibenzoil-derivato della 1-8-diossi-naftalina in soluzione nel nitrobenzolo o in altro solvente adatto

$$C_{10}H_6\begin{cases}O-CO-R\\O-CO-R\end{cases} \longrightarrow C_{10}H_5\begin{cases}OH\\OH\\CO-R\end{cases}$$

Eijkman (2) notò poi che il m-cresol-acetato per azione del $Zn\ Cl_2$ subisce una trasposizione atomica secondo la temperatura a cui avviene la reazione: si trasforma cioè a temp. ordin. in p-aceto-m-cresolo, a 140°-160° in o-aceto-m-cresolo

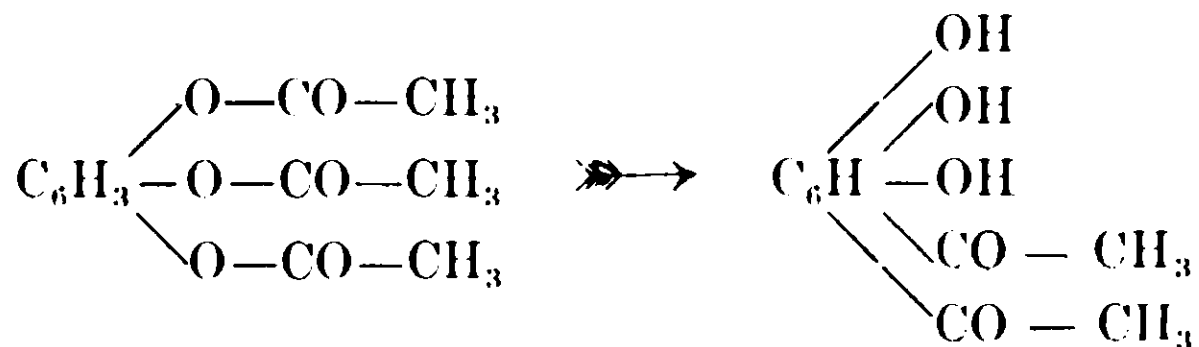
$$C_6H_3(OH)^{1}(CH_3)^{3}(CO-CH_3)^{4} \longleftarrow C_6H_4(O-CO-CH_3)^{1}(CH_3)^{3} \longrightarrow C_6H_3(OH)^{1}(CO-CH_3)^{2}(CH_3)^{3}$$

Il medesimo Eijkman (3) dimostrò poi che nel riscaldamento con $Zn\ Cl_2$ il diacetato della resorcina si trasforma in resacetofenone e in diaceto-resorcina.

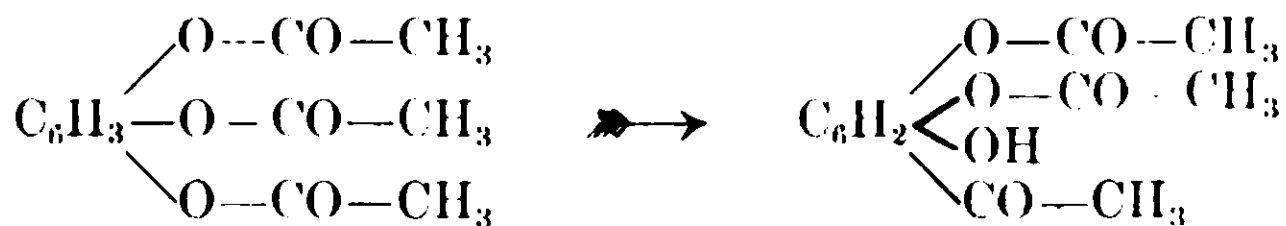
$$C_6H_4\begin{cases}O-CO-CH_3\\O-CO-CH_3\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\CO-CH_3\end{cases} \qquad C_6H_2\begin{cases}OH\\OH\\CO-CH_3\\CO-CH_3\end{cases}$$

Fries e Finck (4) in seguito misero a profitto una simile trasposizione eseguita con cloruro di alluminio a 140°-150° come metodo generale per preparare gli o-ossi-ω-alogeno-acetofenoni, partendosi dai cloracetati dei fenoli, p. es.

(1) D. R. P. 129035 — C. B. 1902 (1) 688.
(2) **Eijkman, C.B. 1904 (1) 1597.**
(3) **Eijkman, C.B. 1905 (1) 814**
(4) **Fries e Finck, B. 41. 4271 (1908) - C.B. 1909 (1) 377.**

$$CH_3-C_6H_4-O-CO-CH_2-Cl \rightarrow CH_3-C_6H_3(OH)-CO-CH_2-Cl$$

Heller [1] dimostrò che il triacetato della floroglucina riscaldato con Zn Cl_2 a 130° dà triaceto-tricheto-esametilene e contemporaneamente, come prodotto secondario, diaceto-tricheto-esametilene. Si tratta anche in questo caso di una migrazione di gruppi acetilici dall' ossigeno al carbonio dell'anello.

Infine, riscaldando il pirogallol-triacetato con Zn Cl_2 a 145°-147° per due ore, Heller [2] constatò la formazione di gallo-diacetofenone

$$C_6H_3(O-CO-CH_3)_3 \rightarrow C_6H(OH)_3(CO-CH_3)_2$$

e osservò che quando si riscalda per un' ora sola a 130°-135° si forma invece un gallacetofenon-diacetato

$$C_6H_3(O-CO-CH_3)_3 \rightarrow C_6H_2(O-CO-CH_3)_2(OH)(CO-CH_3)$$

Queste trasposizioni che possono subire i derivati acilici dei fenoli sono dunque reazioni osservate in molti casi.

Dimostrata ora la natura dei due prodotti che finora avevo distinti col nome di sostanza rossa (2-4-5-triossi-acetofenone) e di sostanza bianca (biacetil-2-4-5-triossi-acetofenone) la trasformazione che subisce l' ossidrochinon-triacetato per azione del Zn Cl_2 a 140° non è dunque altro che un nuovo caso di migrazione di un radicale acilico dall' ossigeno di un ossidrile fenico al carbonio dell' anello benzenico.

(1) Heller, B. 42, 2736 — C.B. 1909 (2) 807:
Heller, B. 45,418 — C.B. 1912 (1) 1310.
(2) Heller, B. 45, 2389 — C.B. 1912 (2) 1635.

PARTE SPERIMENTALE.

Sostanza rossa — 2-4-5-triossi-acetofenone. — Gr. 10 di resacetofenone furono disciolti in una soluzione di gr. 20 di idrato sodico in 200 c.c. di acqua.

A questa soluzione fu aggiunto prima un grammo di solfato ferroso sciolto in 10 c.c. di acqua e infine poco a poco una soluzione di gr. 30 di persolfato di potassio in 200 c.c. di acqua.

Il liquido che divenne subito rosso bruno fu lasciato stare a temp. ordin., e riscaldandolo a b. m. soltanto per qualche minuto ogni 12 ore.

Dopo 5 giorni fu acidificato con acido solforico diluito freddo e fu estratto con etere. Così l'etere estrasse il resacetofenone rimasto inalterato, mentre rimase disciolto nell'acqua il prodotto intermedio della reazione.

Riscaldando poi il liquido fino all'ebollizione, questo prodotto intermedio che era rimasto disciolto nell'acqua venne saponificato per azione dell'acido solforico e si liberò il triossi-acetofenone.

Dopo raffreddamento fu estratto con etere, nel quale si disciolse una sostanza rossa (circa gr. 2) la quale dopo essere stata cristallizzata più volte dall'acqua bollente con carbone animale, si presentò in aghetti rossi bruni fusibili a 200°, insolubili nel cloroformio, nel benzolo, nel tetracloruro di carbonio e nello xilolo.

Questa sostanza che per la sua maniera di formazione è da considerarsi come 2-4-5-triossi-acetofenone, è identica in tutte le sue proprietà alla *sostanza rossa* che col D.r Avrutin io avevo ottenuta riscaldando l'ossiidrochinon-triacetato con $ZnCl_2$ fuso.

Ne controllai l'identità osservando che il punto di fusione di una mescolanza delle due sostanze si mantiene costante a 200°, inoltre trasformandola, per mezzo del solfato dimetilico, in 2-4-5- trimetossi-acetofenone fusibile a 101°-102°, e preparandone ancora il benzoil-derivato fusibile a 133° che constatai essere identico a quello che si può ottenere, come descriverò fra poco, dal triossi-acetofenone preparato per azione del cloruro di zinco fuso suil'ossiidrochinon-triacetato.

Sostanza bianca — Biacetil-derivato del 2-4-5-triossi-acetofenone. — Preparai e purificai la sostanza bianca nel modo descritto nella mia Nota precedentemente indicata.

È da aggiungersi che questa sostanza bianca in soluzione acquosa dà con poco cloruro ferrico una colorazione verdastra, che con una quantità maggiore di cloruro ferrico diventa rossa bruna. (La sostanza rossa si comporta egualmente).

Di questa sostanza bianca fin dall'epoca delle mie prime ricerche con Avrutin, fu determinato il peso molecolare col metodo ebullioscopico (Landsberger) usando come solvente il benzolo (K = 26).

Benzolo	Sostanza	Concentrazione °/₀	Innalzamento	P. M. Trovato
28,225	0,1376	0,487	0,05	253
23,70	0,1835	0,774	0,08	251
32,90	0,2801	0,851	0,09	246

P. M. Calcolato per $C_{12}H_{12}O_6$ = 252.

Però la sola determinazione del peso molecolare mi sembrò allora troppo poco per concludere senz'altro che questa sostanza bianca fosse un biacetil-triossi-acetofenone e preferii attendere che altri fatti mi confermassero questa prima conclusione.

Più recentemente ho determinato la quantità di acido acetico che viene saponificata quando la sostanza si riscalda con acido solforico.

Gr. 0,277 di sostanza furono riscaldati per due ore a b. m. con una mescolanza di 10 c.c. di acido solforico conc. e 5 c.c. di acqua. Il liquido è di color giallo-rosso. Distillai poi in corrente di vapor d'acqua l'acido acetico che era stato saponificato e con una soluzione $^N/_{10}$ di NaOH titolai nel distillato l'acido acetico, adoperando la fenolftaleina come indicatore. Consumai gr. 0,08625 di NaOH corrispondente a gr. 0,1293 di acido acetico.

Calcolato per due gruppi acetilici saponificati da $C_{12}H_{12}O_6$ — acido acetico gr. 0,1319.

Nelle stesse condizioni la sostanza rossa (che è triossi-acetofenone) non consumò che quantità minime di soluzione di NaOH.

Se si adopera però acido solforico più diluito, non si ha la saponificazione completa dei gruppi acetilici.

Se si adopera acido solforico più concentrato, il liquido si colora in violaceo o in verde e viene consumata poi una grande quantità di NaOH per neutralizzare il distillato, indizio di decomposizione più profonda della molecola.

Azione del cloruro di benzoile sulla sostanza rossa. — Gr. 3 di sostanza rossa fusibile a 200° furono disciolti in 10 cc. di piridina e alla soluzione fu aggiunto poco a poco cloruro di benzoile in eccesso sulla quantità calcolata, raffreddando esternamente il recipiente con una corrente di acqua per moderare il riscaldamento che si produce.

Si depositò una melma dapprima giallastra poi rossa scura: dopo 12 ore versai tutto in un eccesso di acido solforico diluito. Rimase così insolubile una sostanza rossastra che dapprima era pastosa ma dopo poco tempo divenne solida.

Dopo averla lavata bene con acido solforico diluito, la feci digerire per breve tempo a b. m. con una soluzione di carbonato sodico e poi anche con una soluzione diluita di idrato sodico, avendo osservato che dagli idrati alcalini il prodotto viene saponificato con difficoltà.

Il prodotto insolubile ottenuto lo purificai infine facendolo cristallizzare più volte da molto alcool bollente, nel quale anche a caldo non è molto solubile.

Giunsi così ad ottenerlo in aghetti bianchi col punto di fusione costante 131°-133°.

Sostanza gr. 0,2583 —	CO_2 gr. 0,6883 —	H_2O gr. 0,1006
Donde $^0/_0$ Trovato	C 72,67	H 4,32
$C_{29}H_{20}O_7$ Calcolato	C 72,50	H 4,16

Questo derivato tribenzoilico del 2-4-5-triossi-acetofenone è insolubile nell'acqua e nell'etere di petrolio: si scioglie poco nell'alcool, più facilmente si scioglie a caldo nel benzolo, nell'acetone e nel cloroformio.

Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla: riscaldando la soluzione diventa verde scura.

La sua soluzione alcoolica non dà colorazione col cloruro ferrico.

Azione del cloruro di benzoile sulla sostanza bianca. — Gr. 2 di sostanza bianca fusibile a 166° furono disciolti in 10 c.c. di piridina e alla soluzione furono aggiunti poco a poco 6 c.c. di cloruro di benzoile, raffreddando esternamente il recipiente con una corrente di acqua per moderare il riscaldamento che si produce. Si depositò dapprima una melma giallognola che dopo poco tempo divenne rosea e infine di color rosso vivo. Dopo 12 ore trattai il prodotto della reazione con un accesso di acido solforico diluito freddo ed estrassi

poi con etere la sostanza oleosa che si depositò. La soluzione eterea poi fu agitata più volte con una soluzione diluita di carbonato sodico. Dopo aver fatto infine svaporare l'etere, rimase un residuo resinoso bianco che dopo molto tempo cominciò a divenire più solido. Facendo cristallizzare questo residuo, ancora semisolido, dall'alcool metilico caldo, ottenni aghetti bianchi fusibili a 131°-132° che l'analisi dimostrò identici al tribenzoil-derivato del 2-4-5-triossi-acetofenone precedentemente descritto.

Sostanza gr. 0,2595 —	CO_2 gr. 0,6869 —	H_2O gr. 0,0994
Donde °/₀ Trovato	C 72,20	H 4,25
$C_{29}H_{20}O_7$ Calcolato	C 72,50	H 4,16

Il prodotto resinoso della reazione è probabilmente una mescolanza di tribenzoil-triossi-acetofenone e poco monobenzoil-biacetil-triossi-acetofenone, il quale ultimo rimane nella acque madri quando si fa cristallizzare il prodotto dall'alcool metilico. Ma da queste acque madri non mi è riuscito di ricavare tale sostanza, che pure dovrebbe essere il prodotto principale della reazione.

Azione del cloruro di acetile sulla sostanza bianca. — Gr. 4 di sostanza bianca furono riscaldati con un grande eccesso di cloruro di acetile (50 c.c.) in un palloncino munito di refrigerante a ricadere. La sostanza bianca si disciolse completamente e la soluzione fu mantenuta all'ebollizione per circa 2 ore. Dopo averla versata in un cristallizzatore, fu posta in un essiccatore a vuoto contenente calce viva. Dopo poco tempo cominciarono a depositarsi grossi cristalli bianchi che, allo stato greggio, si fondevano a circa 100°.

Il prodotto della reazione così ottenuto fu purificato facendolo cristallizzare più volte dal tetracloruro di carbonio caldo. Si ha così bianco cristallino fusibile a 110°-111°.

Riscaldandolo nella stufa a 100°, comincia ad alterarsi diventando roseo. La sostanza fu seccata perciò nel vuoto su acido solforico fino a peso costante e analizzata.

Sostanza gr. 0,2493 —	CO_2 gr. 0,5238 —	H_2O gr. 0,1110
Donde °/₀ Trovato	C 57,30	H 4,94
$(C_2H_2O)n$ Calcolato	C 57,14	H 4,76

Gr. 0,3768 di sostanza furono riscaldati a b. m. per 2 ore con 20 c.c. di acido solforico al 60 °/₀ (1 p. di H_2 SO_4 conc. e 1 p. di acqua) Il liquido giallo rosso fu fatto distillare in corrente di vapore

d'acqua e nel distillato fu titolato l'acido acetico con una soluzione $^N/_{10}$ di NaOH, adoprando la fenolftaleina come indicatore.

La quantità di acido acetico trovata è corrispondente a tre gruppi acetilici cioè: NaOH consumata gr. 0,1554

corrispondente a acido acetico Trovato gr. 0,2331

Per la formola $C_{14}H_{14}O_7$ » » Calcolato gr. 0,2307

Questa sostanza si scioglie facilmente nell' alcool, nel benzolo, nell' acetone, nel cloroformio e a caldo nel tetracloruro di carbouio. Dalle soluzioni nell' alcool e neil' acetone cristallizza per cauta aggiunta di acqua.

Nelle soluzioni degli idrati alcalini si scioglie rapidamente a caldo, molto più lentamente a freddo.

Neil' acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla: riscaldando la soluzione diventa verde.

La sua soluzione acquosa o alcoolica non viene colorata dal cloruro ferrico. Trattata con un eccesso di cloruro di acetile, resta inalterata.

Questa sostanza per tutti i suoi caratteri è quindi da considerarsi come triacetil-2-4-5-triossi-acetofenone.

Azione del cloruro di acetile sulla sostanza rossa. — Trattando la sostanza rossa con un eccesso di cloruro di acetile nelle condizioni precedentemente descritte per la sostanza bianca, si ottiene lo stesso prodotto fusibile a 110°-111° che è triacetil-2-4-5-triossi-acetofenone.

Azione dell' anidride acetica e acetato sodico sulla sostanza bianca e sulla sostanza rossa. - Una mescolanza di 4 gr. di sostanza rossa, 8 gr. di acetato sodico fuso e 40 c.c. di anidride acetica fu riscaldata con una piccola fiamma in un palloncino munito di refrigerante a ricadere. Dopo 24 ore di riscaldamento aggiunsi acqua al prodotto della reazione e feci digerire per un po' di tempo a b. m. Rimase così indisciolta una sostanza solida rossastra che separai per filtrazione. In poco alcool si sciolse parzialmente: rimase insolubile una sostanza che a 245° circa cominciò a decomporsi senza presentare un netto punto di fusione.

Aggiungendo un poco di acqua alla soluzione alcoolica si depositò una sostanza giallastra che, dopo essere stata cristallizzata più volte dall' alcool diluito presentò il punto di fusione 149°-151°.

Sostanza gr. 0,2444 — CO_2 gr. 0,5436 — H_2O gr. 0,0967

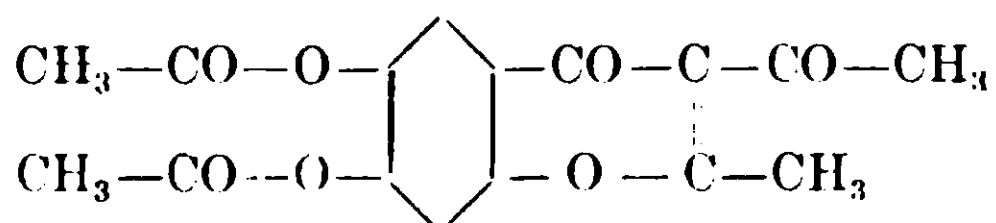
Donde °/₀	Trovato	C 60,66	H 4,39
$C_{14}H_{12}O_6$	Calcolato	C 60,87	H 4,38

Questa sostanza, oltre che per i resultati dell' analisi, anche per tutte le sue proprietà, è identica al biacetil-derivato della β-metil-esculetina che fu descritta in una mia Nota precedente (¹) per averlo io ottenuto acetilando il prodotto della reazione fra ossiidrochinon-triacetato e etere acetacetico in presenza di acido solforico al 73 °/₀.

Facendo agire l' anidride acetica e acetato sodico nelle stesse condizioni sulla sostanza bianca, si ottengono gli stessi prodotti.

Del composto precedentemente rammentato, che a 245° circa comincia a decomporsi senza presentare un netto punto di fusione, non ho creduto opportuno occuparmi di più (benchè talvolta sia il prodotto che si forma in maggior quantità) sia perchè non è facile ottenerlo allo stato di purezza, sia perchè la sua conoscenza poco contributo avrebbe portato alla soluzione del problema che mi ero proposto.

Non credo però di essere molto lontano dal vero, supponendo che si tratti di un derivato del cromone, probabilmente:

```
                    /\
CH3—CO—O—|  |—CO—C—CO—CH3
                   |  |      :
CH3—CO—O—|  |— O — C—CH3
                    \/
```

di costituzione cioè analoga ai prodotti che si formano (²) quando si fa reagire l' anidride acetica e acetato sodico sul resacetofenone o sul peonolo.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

(¹) Bargellini e Martegiani, Gazz. Chim. Ital. 41 (2) 614 (1911). C. B. 1912 (1) 906.

(²) Nagai, B., 25. 1284 (1892) — Tahara, B, 25, 1300 (1892) — v. Kostanecki e Rózycki, B., 34, 102 (1901) — v. Kostanecki e Lloyd, B, 34, 2942 (1901).

Sull'esistenza di acque naturali ozonizzate e probabili teorie del fenomeno. L'acqua forte delle Bagnore nel Monte Amiata.

Nota di R. NASINI e di C. PORLEZZA.

Suil' esistenza di acque naturali, minerali o no, contenenti ozono quale componente normale, non abbiamo trovato nessun cenno nella letteratura chimica. Vero è che il prof. S. Zinno assicura di aver trovato ozono, e in quantità rilevante nell' acqua di Fiuggi (2,4 cm^3 per litro d' acqua); ma le ricerche intraprese da uno di noi insieme con M. G. Levi ([1]) non ne svelarono traccia. Coil' acqua di Fiuggi il Cerasoli, farmacista a Frascati, trovò che si aveva azzurrimento delle cartine all' ioduro potassico e salda d' amido se venivano messe nell' acqua: lo Zinno fece la determinazione col metodo dell' anidride arseniosa e asserì di averne trovata la quantità sopra detta. Non si può escludere che l' acqua di Fiuggi possa presentare in quelle condizioni la reazione all' ioduro potassico, anche tenuto conto del fatto, osservato pure da uno di noi insieme con M. G. Levi, che ricca in ozono è tutta l' aria della valletta in cui si trova la fonte celebrata; ma certo una tale quantità di ozono avrebbe sopra tutto dovuto manifestarsi all' odore in modo tale da essere quasi poco sopportabile, e odore mai è stato osservato nell' acqua di Fiuggi.

Neil' etichetta delle bottiglie di un' altra acqua — dell' acqua Precilia — figura pure l' ozono come componente della parte gassosa: ma, rispetto a questa analisi, altro non sappiamo se non che è stata eseguita in Roma dai sigg. Aureli, Tracchia e Nardacci nel Laboratorio della Farmacia dell' Ospedale di S. Spirito in Sassia; in essa figura un contenuto di 2.10 cm^3 d' ozono per litro d' acqua. E, certo, anche per questa sarebbe da dire che forte dovrebbe essere il suo odore alla sorgente. Crediamo in genere che le reazioni che avrebbero svelato l' ozono e che avrebbero servito a determinarlo, si debbano ascrivere ad un' altra causa, e riteniamo quindi che acque ozonizzate, in via, diremo così, normale e permanente, non fossero state ancora trovate: e perciò tanto più interessante riesce la scoperta da noi fatta, anche in relazione colle possibili o probabili ipotesi sulla formazione dell' ozono stesso.

([1]) R. Nasini e M. G. Levi. Gazz. Chim. It., vol. *38*, parte I. pag. **190** **(1908)**.

Già durante le ricerche di radioattività e dispersione, eseguite nel 1911 al monte Amiata e a suo tempo pubblicate [1], avevamo avuto occasione di accertare che alcune delle acque da noi esaminate possedevano uno speciale odore ricordante quello che si ha nella ossidazione del fosforo, odore che faceva pensare alla presenza di ozono nelle acque stesse.

La prima osservazione fu da noi fatta sull'acqua dei Bagnòli di Arcidosso, poi sull'acqua delle Bagnore o Acqua forte, e infine su altre tre sorgenti che scaturiscono a poca distanza da questa ultima.

L'acqua dei Bagnòli, analizzata da uno di noi insieme con R. Salvadori [2], è un'acqua a piccolissimo residuo fisso, gr. 0,16 per litro: non diversifica molto dalle acque sorgive del monte Amiata, salvo, in loro confronto, per essere leggermente termale e per contenere una quantità un po' maggiore di ferro, per quanto sempre esigua, e un po' più di acido carbonico insieme con sali di calcio. Essa è di proprietà del sig. Guglielmo Barbini, il quale facilitò in tutti i modi le nostre ricerche. Questa acqua era conosciuta per il suo potere imbiancante sulle fibre tessili, e si adopera con ottimi effetti per usi terapeutici.

L'acqua delle Bàgnore posta a poca distanza dal villaggio dì questo nome, è chiamata anche, come si è detto, acqua Forte, e scaturisce nella valle degli Ontani, interposta tra le due strade provinciali che da Arcidosso conducono: l'una a Roccalbegna e Scansano, l'altra a Santa Fiora.

Tale sorgente è allacciata in una modesta casetta, e ricoperta da un bottino in muratura interno a questa; l'acqua esce per mezzo di un piccolo tubo fissato al bottino stesso corrispondentemente al pelo dell'acqua: da questo al fondo del bottino corrono attualmente 80 cm. circa, essendo il fondo del bottino stesso ricoperto da un deposito abbondante di idrato di ferro. La temperatura dell'acqua, all'uscita, è di 21°.5 C.

L'acqua Forte delle Bagnore fu, in tempi diversi, analizzata ripetutamente, e precisamente dal prof. Giorgio Santi di Pisa, dal prof. Giuseppe Giuli di Siena e, in tempi più recenti, dal dott. Stefano

(1) Rend. Acc. Lincei, voi. XXI, 1° sem., pag. 316 (1912).

(2) R. Nasini e R. Salvadori. Relazione sull'analisi dell' acqua dei Bagnòli. Gazz. Chimica italiana, *29* (1899), part. II, pag. 161

Becchini [1]. Queste analisi, che del resto rimontano a molti e molti anni fa, non soltanto sono fra loro assai discordanti, ma ci siamo potuti convincere che esse riproducono solo con larghissima approssimazione la vera costituzione dell'acqua minerale in discorso; nel seguito quindi riporteremo soltanto, quando dovremo riferirci alla composizione dell'acqua, le determinazioni che noi abbiamo fatte appositamente quest'anno, determinazioni isolate eseguite esclusivamente in connessione ail' ozono e alle ricerche ad esso relative.

L'acqua suddetta, prima posseduta dalla nobile famiglia Giovannini di Arcidosso, è attualmente di proprietà del sig. Gennaro Banchini, ai quale sentiamo il dovere di porgere i nostri più vivi ringraziamenti per averci cortesemente lasciato la più ampia libertà di eseguire le ricerche alla sorgente e per avere posto a nostra disposizione il personale addetto alla sorgente stessa. Le prime ricerche furono eseguite, come abbiamo detto, nel 1911, quando era concessionario dell'acqua il sig. Romeo Innocenti, al quale pure porgiamo vivissime grazie per le gentilezze usateci e le facilitazioni accordateci.

L'acqua Forte è usata a scopo terapeutico da gran tempo, e le persone che ne fanno la cura ammontano a parecchie centinaia ogni anno; assai ricca in anidride carbonica, contiene in prevalenza bicarbonato di calcio, di magnesio e piccole quantità di ferro.

Quanto alle altre tre sorgenti cui abbiamo accennato in principio, daremo nel seguito su di esse alcuni brevi cenni.

Saggi sommari fatti nel 1911 mediante cartine ozonoscopiche ci avevano già mostrato che era probabile si trovasse ozono nelle acque citate; e poichè il fatto era oltremodo interessante, abbiamo voluto approfondire le ricerche con nuove e più accurate indagini.

Le esperienze fatte quest'anno riguardano principalmente l'acqua delle Bagnore, giacchè questa mostra in grado anche più elevato di quella dei Bagnoli l'odore di fosforo; le ricerche stesse si riferiscono a determinazioni qualitative e quantitative fatte sul posto, sia sui gas che gorgogliano attraverso l'acqua suddetta, sia sull'acqua stessa per quanto riguarda i gas disciolti; abbiamo completato le esperienze con misure di dispersione fatte col contaioni di Ebert e

[1] Vedere l'opuscolo *Dell'acqua acidula-ferruginosa-alcanina delle Bagnore nella Valle degli Ontani* ecc. Firenze, Tip. Galletti e Cocci, 1899.

con ricerche complementari fatte in laboratorio. In quanto segue vengono esposti i risultati da noi ottenuti.

Ricerca qualitativa dell' ozono. — Per svelare la presenza dell' ozono si usufruì delle più note reazioni di questo corpo, e in particolare si impiegarono:

1) Cartine imbevute di soluzione di ioduro di potassio contenente un po' di salda d' amido (1 $^0/_0$ di ioduro di potassio).

2) Cartine di tornasole rosse preparate secondo Houzeau, cioè imbevute per metà della loro lunghezza con soluzione di ioduro di potassio all' 1 $^0/_0$.

3) Cartine alla tintura di guaiaco, ottenute imbevendole di soluzione alcoolica di guaiaco al 5 $^0/_0$.

4) Cartine al cloruro d' oro preparate imbevendole di soluzione di cloruro d' oro priva di acidi liberi.

5) Cartine al cloruro manganoso ottenute immergendole in soluzione concentrata di cloruro manganoso.

6) Cartine alla tetrametilbase, preparate mediante soluzione acetica di tetrametilbase secondo le indicazioni di Arnold ([1]). Questo autore ha infatti mostrato che tale reattivo in soluzione acetica è molto più sensibile che non in soluzione alcoolica, e che può impiegarsi con vantaggio in soluzione acetica tutte le volte che si possa escludere *a priori* la presenza di cloro o di bromo.

7) Lamina d' argento.

Le carte ozonoscopiche, così preparate, furono poste: *a*) nell' ambiente; *b*) su bacinelle contenenti l' acqua; *c*) nel bottino in cui è posta la sorgente. In tutti e tre i casi si ebbero, dopo un tempo più o meno lungo, reazioni evidentissime per tutte le cartine, se si eccettuino quelle al cloruro manganoso, che non sempre manifestarono l' imbrunimento; esse però sono, come è noto, di gran lunga meno sensibili delle altre. Anche la lamina d' argento, scaldata e sottoposta all' azione del gas, mostrava un leggero imbrunimento; a questo riguardo facciamo notare che cartine all' acetato di piombo esposte accanto alla lamina, diedero risultato assolutamente negativo per l' idrogeno solforato.

Se ne conclude che piccole quantità d' ozono sono contenute

([1]) Berl. Ber. 35 (1902), pag. 1329

sia nell' aria della casetta in cui sgorga l' acqua, sia nel gas che si sviluppa dall' acqua stessa.

Ricerche quantitative sull' ozono.

a) *Determinazione dell' ozono contenuto nel gas.* Tale determinazione venne eseguita sul gas che gorgoglia attraverso l' acqua: a tale scopo, una grossa campana munita superiormente di tubo d' efflusso venne capovolta snll' acqua e posta nella zona in cui più forte era lo sviluppo gassoso. Il tubo di efflusso della campana era poi connesso con una boccia di lavaggio a potassa (per trattenere l' anidride carbonica che costituisce una grandissima parte del gas e per ottenere quindi del gas abbastanza concentrato in ozono), la quale a sua volta comunicava con un palloncino in cui veniva raccolto il gas residuo per spostamento d' acqua. In tal modo si raccolsero circa cm.^{3} 600 di gas che nel palloncino stesso vennero trattati con una soluzione di ioduro di potassio circa doppio-normale; dopo agitazione, si lasciò in riposo per una mezz' ora e, passato questo tempo, si titolò l' iodio separato, previa acidificazione con acido solforico diluito, con iposolfito $\frac{N}{100}$. Si trovò così che nei 600 cm.^{3} di residuo impiegati, erano contenuti 0.0001275 gr. di ozono, e che quindi un litro di tale residuo conteneva 0.0002125 gr., pari a 0.1 cm.^{3} di ozono [1].

A proposito di questo residuo (cioè del gas privato dell' anidride carbonica), facciamo notare che noi ne abbiamo raccolto una certa quantità in un recipiente dal quale poi il gas poteva venir fatto effluire, ed abbiamo potuto constatare che esso mostra nettamente quell' odore speciale di cocomero che presenta l' ozono quando ha una certa concentrazione.

b) Determinazione dell'ozono disciolto nell'acqua. Una prima determinazione si fece trattando 250 cm.^{3} di acqua minerale con ioduro di potassio in soluzione alcalina e, dopo acidificazione, titolando

[1] Facciamo osservare che tale numero è certamente un po' inferiore al vero, giacchè, essendo tali ricerche state fatte sul posto, abbiamo dovuto usare congiunzioni di gomma, pur prendendo tutte le precauzioni. Quanto al passaggio del gas attraverso la soluzione di idrato potassico, non crediamo che ciò potesse influire in grado notevole: tuttavia su questo punto ci proponiamo di eseguire ricerche fra breve.

con iposolfito l'iodio messo in libertà. Si trovò che in un litro d'acqua a 21°.5 sono disciolti 0,210 cm.^{3} d'ozono [1].

Un'altra determinazione si fece impiegando l'anidride arseniosa A un litro d'acqua minerale si aggiunsero 20 cm^3 di anidride arseniosa, e lo stesso si fece con un litro di acqua distillata. Messi i liquidi in due boccie a tappo smerigliato, si fece, dopo un certo tempo, la titolazione impiegando 500 cm.^{3} delle due acque e soluzione $\frac{N}{100}$ di iodio. Dalla quantità d'anidride arseniosa trovata in meno nella titolazione delll'acqua minerale, si ricavò che in un litro d'acqua sono disciolti 0,135 cm. d'ozono.

Un'altra titolazione fu fatta aggiungendo acqua ossigenata all'acqua minerale; questo, anche allo scopo di svelare un'eventuale azione catalitica dell'acqua sulla scomposizione dell'acqua ossigenata. Si impiegarono due soluzioni: l'una di permanganato e l'altra di acqua ossigenata, circa corrispondenti e a titolo conosciuto. Quindi in due vasi cilindrici a tappo smerigliato furono posti: nel 1°, cm^3. 250 di acqua distillata; nel 2°, 250 cm^3. di acqua delle Bagnore. In ambedue i recipienti vennero poi messi 10 cm^3. della soluzione di acqua ossigenata. Dopo un'ora, si titolò con permanganato (bene inteso, dopo aver acidificato con acido solforico) l'acqua ossigenata rimasta; detratta la quantità di soluzione di permanganato che ciascuna delle due acque consumava per conto proprio, risulterebbe (supponendo che l'acqua ossigenata consumata abbia reagito con ozono) che l'acqua delle Bagnore conterrebbe 0,153 cm^3. d'ozono per litro.

Questo valore però è influenzato certamente dalla presenza, sia pure in piccola quantità, di sali ferrosi; noi quindi, come valore più vicino al vero, sceglieremo quello fornito dal metodo all'anidride arseniosa.

Gas disciolti nell'acqua oltre l'ozono.

Vennero determinati:

a) Anidride carbonica libera. È stata fatta la determinazione dell'acido carbonico totale col metodo Fresenius-Classen. Operando

[1] Questo numero è, naturalmente, approssimato in eccesso, inquantochè sulla separazione di iodio influiscono anche i nitriti: è bene però osservare che coi reattivo di Griess non ottenemmo che una debolissima colorazione rosea.

su 325 cm³. d'acqua si è trovato che la quantità d'anidride carbonica in essi ammontava a gr. 0,6884, da cui si deduce che vi sono gr. 2,1181 di CO_2 per litro d'acqua minerale. Poichè, d'altra parte, l'anidride carbonica combinata e semicombinata ammonta a gr. 1,0433, si ha che un litro d'acqua delle Bagnore a 21°,5 contiene g. 1,0748 cioè cm.³ 543,72 di anidride carbonica libera.

b) *Ossigeno disciolto.* Per questo impiegammo il metodo di Winkler [1]. In adatta boccia a tappo smerigliato si raccolsero 275 cm³. d'acqua minerale, ai quali si aggiunsero 1 cm.³ di soda caustica purissima al 32 %, contenente il 10 % di ioduro potassico e 1 cm.³ di soluzione di cloruro manganoso circa 4-normale.

Dopo chiusa la boccia si agitò ripetutamente lasciando in riposo fino a completa deposizione del precipitato. Acidificato il liquido con 3 cm.³ di acido cloridrico fumante, fu dosato con iposolfito sodico N/100 l'iodio messo in libertà. Il valore risultante da tale titolazione porterebbe al numero 1,48 cm.³ di ossigeno disciolto in un litro; però, tenendo conto che l'acqua minerale trattata con ioduro di potassio libera già per conto suo alquanto iodio (come abbiamo visto), bisogna detrarre questa quantità e allora si ottiene che in un litro di acqua a 21°,5 sono disciolti cm.³ 1,26 di ossigeno.

Riassumendo, i gas disciolti nell'acqua delle Bagnore (astrazion fatta dei gas inerti: azoto, ecc., che non abbiamo potuto determinare sul posto) hanno la seguente composizione:

Gas disciolti in un litro d'acqua a 21°,5.

Anidride carbonica . . .	cm.³	543,72
Ossigeno	»	1,26
Ozono	»	0,135
	cm.³	545,115

((Gas inerti non determinati).

Analisi del gas che gorgoglia attraverso l'acqua. — Questa analisi fu eseguita sul posto, impiegando la buretta di Bunte riempita di acqua satura del gas e posta in comunicazione con la campana che, come è stato detto in principio, era capovolta su l'acqua per la raccolta dei gas. Per il resto, si seguì il metodo solito; si trovò che, su 100 cm.³ di gas naturale, vi sono:

(1) Berl. Ber. *21*, pag. 2843 (1888).

Anidride carbonica . . .	cm.^{3}	93,45
Ossigeno più ozono . . .	»	0,15
Residuo inassorbibile . . .	»	6,40
	cm.^{3}	100,00

Tenendo poi conto del risultato della titolazione dell'ozono eseguita sul residuo, si trova che 100 cm.^{3} di gas naturale contengono 0,00064 cm.^{3} di ozono; quindi se ne ricava che un litro del gas naturale suddetto è così composto:

Anidride carbonica . . .	cm.^{3}	934,5000
Ossigeno	»	1,4936
Ozono	»	0,0064
Residuo inassorbibile . .	»	64,0000
	cm.^{3}	1000,0000

Per quanto concerne poi la composizione del residuo inassorbibile, ne abbiamo raccolto sul posto circa 4 litri, riserbandoci di farne l'analisi, qualitativa ed eventualmente quantitativa, che speriamo di pubblicare quanto prima.

Ricerche accessorie. — Queste si riferiscono alle altre tre sorgenti, citate al principio di questa Nota, che scaturiscono a non molta distanza dal casotto dell'Acqua Forte, ma che però, non essendo state sfruttate, formano attualmente delle pozze d'acqua nelle quali si osserva un forte sviluppo gassoso. L'acqua di tali pozze ha, come l'Acqua Forte, in grado notevole l'odore d'ozono (la presenza di questo gas è stata svelata anche da cartine ozonoscopiche sospese a breve distanza dal pelo dell'acqua), e anche qui si osserva il deposito di idrato ferrico; il gas anche ad un esame superficiale si rivela costituito in gran parte da anidride carbonica, sebbene da una delle pozze si sviluppi pure, in quantità minime, idrogeno solforato.

Non parrebbe quindi escluso il caso che tutte queste sorgenti avessero una origine unica. La temperatura dell'acqua in tali pozze si aggira intorno ai 16° (temperatura esterna 12°).

Esperienze di dispersione. — Queste esperienze, eseguite col contaioni di Ebert, sono riportate in un altro lavoro [1], insieme con altre misure di radioattività e dispersione atmosferica; qui rammen-

[1] Rendiconti Acc. Lincei, vol. *21*, pag. 475 (1912).

tiamo che le osservazioni fatte dentro al casotto in cui scaturisce l'acqua forniscono il numero 1838 ioni per cm.^{3} (mantenutosi anche in esperienze fatte in giorni diversi), mentre nei dintorni non si avevano numeri che raggiungessero i 1000 ioni per cm.^{3}; ci siamo in quel lavoro astenuti da ogni considerazione, riserbandoci di farlo in questo.

Essendo l'acqua completamente inattiva dal punto di vista della radioattività, tale dispersione relativamente grande non si può spiegare, almeno a nostro avviso, che in due modi:

a) rammentando che nell'aria ambiente è contenuto ozono, come hanno mostrato le ricerche precedentemente esposte;

b) tenendo conto che attraverso l'acqua gorgoglia una grande quantità di gas, la quale, spandendosi poi nell'ambiente, potrebbe far aumentare, per gli ioni provenienti dal gorgogliamento, la dispersione.

La prima spegazione non è però accettabile se non supponendo che l'ozono vada formandosi nell'ambiente stesso. Infatti, se da una parte Conrad e Topolansky (1), hanno osservato che la dispersione atmosferica è tanto maggiore quanto più alto è il contenuto in ozono (per identificare questo, si basavano però esclusivamente sulla reazione con ioduro di potassio e salda di amido la quale, come è noto può esser data da altri gas): e se Guggenheimer (2) ha constatato che nella formazione di ozono dal fosforo si ha aumento di dispersione (e precisamente tanto maggiore, quanto più le condizioni sono favorevoli alla produzione di ozono), abbiamo, d'altra parte, il lavoro di Harms (3) (al quale del resto, anche Guggenheimer si riporta) nel quale viene citato il fatto che l'ozono già preparato non conduce gran che meglio di altri gas (4), e l'emissione di ioni viene attri-

(1) Phys. Zeitschr. 5, pag. 749 (1904).
(2) Phys. Zeitschr. 5, pag. 397 (1904).
(3) Phys Zeitschr. 5. pag. 93 (1904).
(4) Anche noi abbiamo voluto fare alcune esperienze in proposito, usando il contaioni di Ebert (questo per metterci in condizioni analoghe a quelle in cui si era esperimentato nel casotto dell'acqua): abbiamo fatto le osservazioni in Laboratorio, prima semplicemente coll'aria ambiente, poi facendo aspirare, insieme con l'aria, ozono, sia secco sia umido, il quale effluiva da un pallone connesso ad un tubo livellatore. In nessun caso si ebbero differenze sensibili nella dispersione.

buita alla formazione e alla scomposizione dell'ozono per la comparsa di molecole uniatomiche di ossigeno (1). Ora, siccome lavori posteriori — quali quello di de Broglie e Brizard (2) — hanno mostrato che nella distruzione dell'ozono non si ha affatto ionizzazione, risulta che, nel nostro caso, riguardando come causa di maggior dispersione l'ozono, bisognerebbe ammettere che l'ozono stesso si formasse nell'ambiente medesimo: il che però è assai improbabile (3).

Appare quindi più plausibile la seconda ipotesi da noi formulata, tanto più che durante le misure di dispersione era aperto il bottino nel quale scaturisce l'acqua; è abbastanza nota del resto la ionizzazione dei gas per gorgogliamento, perchè occorra qui insistervi.

Esperienze con acqua ozonizzata artificialmente. — In appendice alle ricerche eseguite sul posto, non ci è parso inopportuno di eseguire alcune esperienze in laboratorio su acqua ozonizzata artificialmente, e ciò allo scopo di indagare:

a) quale era il limite approssimativo al quale si percepiva ancora l'odore d'ozono nell'acqua;

b) a quale concentrazione l'ozono disciolto dà ancora, nell'acqua, una reazione evidente coll'ioduro di potassio e salda d'amido.

Vedremo poi le conclusioni che si possono trarre da queste esperienze.

Per fare tali ricerche, abbiamo scelto, come metodo di prepara-

(1) È da notare a questo punto che, tra gli altri Schaum (Phys. Zeitschr. *6*, pag. 73 (an. 1905) o più specialmente Richarz (ibid., pag. 1) hanno sostenuto la formazione di ioni dall'ozono, basandosi principalmente sull'annerimento di lastre fotografiche da essi ottenuto mediante l ozono (anzi Richarz sostiene che occorre adoperare ozono umido, ed è per questo che nelle esperienze da noi esposte ultimamente in nota abbiamo voluto esperimentare sia con ozono secco, sia con ozono umido). Come però bene osservava Guggenheimer, anche l'acqua ossigenata agisce sulle lastre, pur essendo completamente inerte elettricamente.

(2) Le Radium *7*, pag. 164 (1910).

(3) A scanso di equivoci facciamo osservare che Becker (Ann. d. Physik [4], *36* (1911) pag. 209) ha potuto in particolari condizioni, ottenere per mezzo dell'ozono ioni lentamente migranti (grossi ioni); è opportuno però rilevare che se tali ioni hanno grandissima importanza in riguardo alla natura degli agenti ionizzanti (giacchè tali ioni costituiscono il 98 % della ionizzazione totale), prendono d'altro canto una parte assai piccola alla conducibilità atmosferica (circa 1/50 di quella degli ioni piccoli) e quindi poco possono influire sulla conducibilità stessa (Vedere Gockel, *Die Luftelektrizität*, Leipzig, 1908).

zione dell'ozono, quello per via chimica indicato da Malaquin [1], vale a dire partendo da persolfato ammonico ed acido nitrico; con questo metodo si ottiene facilmente e rapidamente un gas che contiene notevoli quantità d'ozono. Il gas che si sviluppava veniva fatto passare attraverso un tubo a dieci bolle contenente soluzione concentrata di idrato potassico, e veniva raccolto per spostamento d'acqua in un pallone — della capacità di circa un litro — a due robinetti; facendo poi entrare, in maggiore o minore quantità, acqua distillata nel pallone, facendovela soggiornare più o meno a lungo, e diluendo il gas con aria, si poteva far variare entro limiti abbastanza larghi la quantità di ozono che veniva discolta dall'acqua.

Abbiamo così potuto eseguire una serie di sette esperienze, che verranno riportate più sotto; il modo di operare era il seguente:

Introdotta l'acqua distillata nel pallone, si chiudevano i robinetti di questo, si agitava energicamente e prolungatamente e poi si lasciava a sè per alcun tempo; dopo di che si prelevavano (aprendo il rubinetto superiore del pallone e facendo scolare l'acqua ozonizzata dall'inferiore) due campioni: uno di circa 80 cm^3, che veniva raccolto in un bicchiere e del quale veniva subito sentito l'odore; l'altro, di circa 300 cm^3, si raccoglieva in una boccia a tappo smerigliato contenente un po' di soluzione neutra di ioduro di potassio; subito dopo si chiudeva la boccia, si agitava ripetutamente e si lasciava a sè per circa mezz'ora. Trascorso questo tempo, si acidificava il contenuto della bottiglia con acido solforico e, dopo aggiunta di salda d'amido, si titolava con iposolfito $^N/_{100}$ l'iodio messo in libertà; siccome si teneva conto dei cm^3 di altri liquidi aggiunti, si poteva poi, misurando il volume finale della soluzione, dedurre il volume dell'acqua ozonizzata prelevata per la titolazione, e, da questo, quello dell'ozono disciolto in un litro d'acqua.

Riportiamo qui i risultati delle nostre osservazioni:

I. Alla concentrazione di 0,68 cm^3 di ozono per litro d'acqua, si ha odore forte.

II. Alla concentrazione di 0,54 cm^3 di ozono per litro d'acqua si ha odore forte, ma un po' meno intenso.

III. Alla concentrazione di 0,49 cm^3 di ozono per litro d'acqua, si ha odore ancora forte (meno del precedente).

[1] Chem. Centralblatt. 1911, I, pag. 1574.

IV. Alla concentrazione di 0,25 cm^3 di ozono per litro d'acqua, si ha odore abbastanza forte.

V. Alla concentrazione di 0,19 cm^3 di ozono per litro d'acqua, si ha odore ancora discretamente forte.

VI. Alla concentrazione di 0,10 cm^3 di ozono per litro d'acqua, si ha odore nettamente apprezzabile.

VII. Alla concentrazione di 0,037 cm^3 di ozono per litro d'acqua, si ha odore ancora sensibile, ma che svanisce subito.

Come risulta da questi dati, l'odore d'ozono nell'acqua si sente ancora ad una concentrazione di 0,037 cm^3 d'ozono per litro d'acqua.

Quanto poi al limite della sensibilità della reazione coll'ioduro rispetto all'ozono disciolto nell'acqua, abbiamo fatto qualche esperienza diluendo acqua a contenuto noto in ozono; ne è risultato che si ha reazione netta (colorazione debolmente azzurra) alla concentrazione di 0,02 cm^3 d'ozono per litro d'acqua.

Unendo questo risultato all'altro, se ne trae che le due reazioni vanno all'incirca di pari passo, vale a dire che si ha reazione quando si sente l'odore, e viceversa; tanto più questo appare ammissibile quando si pensi che nelle esperienze sopra elencate non abbiano voluto procedere troppo oltre nella diluzione per non tendere troppo soggettive le esperienze stesse.

Conseguenza di ciò è anche il fatto che debbono ritenersi erronee o esagerate le affermazioni fatte, da alcuni autori, sulla presenza dell'ozono in forti quantità in alcune acque minerali italiane, giacchè tali acque non mostrano il minimo odore d'ozono.

Rispetto ai numeri più sopra riportati, vogliamo poi far osservare che le concentrazioni in ozono da noi riscontrate non debbono sembrare esagerate, e questo diciamo perchè si hanno dati assai oscillanti sulla solubilità dello ozono nell'acqua.

Così mentre Schönbein e Berthelot (1) lo ritengono insolubile in acqua, Carius (2) dà il coefficiente d'assorbimento 0,635 (a 1°), Schöne (3) 0,366 (a 18°,2), Mailfert (4) 0,64 (a 0°), Ladenburg (5),0,01,

(1) Ann. chim. phys. (5) *21*. 180 (1880).
(2) Berl. Ber. *5*, 520 (1872).
(3) Berl. Ber. *6*. 1224 (1873).
(4) Comptes Rendus *119*, 951 (1894).
(5) Berl. Ber. *31*, 2510 (1898).

Moufang [1] 0.0047 (a 2°); però secondo un recentissimo lavoro di V. Rothmund [2] tale coefficiente ammonta, per l'acqua a 0°, a 0,494; come anche Rothmund ha messo in evidenza, la discordanza nei dati sopra riportati dipende principalmente dal fatto che, presso al limite di saturazione, l'acqua scompone rapidamente l'ozono.

Considerazioni sull'eventuale origine dell'ozono nel gas e nell'acqua delle Bagnore. — Il fatto notevolissimo, e (per quanto a noi consta) per la prima volta accertato, della presenza dell'ozono in un'acqua minerale, merita alcune considerazioni intese a formulare una ipotesi sul modo di formazione dell'ozono nel nostro caso; non crediamo quindi inopportuno il passare brevemente in rassegna i fenomeni e le reazioni che possono dar luogo la produzione d'ozono, per discutere se qualcuno di essi possa adattarsi al caso nostro.

Al punto attuale delle nostre conoscenze si ha formazione d'ozono nei casi seguenti:

1. Mediante le scariche elettriche oscure: metodo, questo, di preparazione dell'ozono, così noto, che è inutile di insistervi.

2. Per via pirogenica: a questo proposito abbiamo in primo luogo il lavoro di Troost e Hautefeuille [3], i quali per semplice riscaldamento dello ossigeno a 1300°-1400° poterono constatare la trasformazione dell'ossigeno in ozono; inoltre Fischer e Braehmer [4] hanno trovato che si forma ozono in tutti i processi di combustione; infine Brunck [5], riscaldando varii perossidi alla loro temperatura di scomposizione, ottenne (per alcuni in atmosfera inerte, per altri in corrente di ossigeno) ozono in quantità più o meno grande.

3. Mediante raggi catodici raggi ultravioletti [6].

4. Per azione delle sostanze radioattive [7].

5. Nell'elettrolisi di alcuni acidi e loro sali [8].

6 Nella lenta ossidazione del fosforo all'aria umida.

7. Pe azione del fluoro sull'acqua [9].

[1] Centralblatt. 1911 II, pag. 1674.
[2] Nernst-Festschrift, (Knapp., Halle a. d. S., 1912), pag. 391.
[3] Comptes Rendus, *84*, pag. 946 (1877).
[4] Berl. Ber., *39*, pag. 940 (1909).
[5] Berl. Ber., *26*, pag. 1790, e Zeitschr. f. anorg. Ch. *10*, pag. 222 (1895).
[6] Berl. Ber., *38*, pag. 2633 (1905), (Fischer e Braehmer).
[7] R. Nasini e M. G. Levi. Gazz. chim. ital., *38*, parte II, pag. 615 (1908)
[8] Fischer u. Massenez. Zeitschr. f. anorg. Ch., *52*, pp. 202, 229 (1907)
[9] Moissan. Comptes Rendus. *129*, pag. 570 (1899).

8. Per azione dell'acido solforico concentrato:

a) sul perossido di argento (Schönbein);

b) sull'acqua ossigenata e suoi sali [1];

c) sull'acido persolforico e suoi sali [1];

d) sull'acido percarbonico e suoi sali [1];

e) sui permanganati [1].

9. Il succo di alcuni funghi può trasformare l'ossigeno in ozono (Schönbein); ciò fu confermato da Phipson [2] il quale trovò anche che per azione dell'ossigeno sui succhi azotati di piante può aversi formazione di ozono.

10. Il platino, i fermenti e diverse sostanze animali e vegetali producono ozono dall'acqua ossigenata (Schönbein [3]).

Come risulta dal rapido sguardo così dato ai modi di formazione dello ozono (naturalmente, noi abbiamo cercato di citare soltanto i processi sui quali ci pareva non potesse esistere dubbio), assai pochi sono quelli che possono, nel nostro caso, essere presi in considerazione, tanto più che l'acqua è completamente radioinattiva: si può soltanto supporre:

1) che l'ozono siasi formato nel gas per via pirogenica dall'ossigeno in esso contenuto: ma questa ipotesi è così arrischiata che ci contentiamo di accennarla;

2) che nell'acqua sia contenuta qualcuna di quelle sostanze che secondo Schönbein e Phipson (v. processo 9),possono trasformare l'ossigeno in ozono.

Un'altra ipotesi che pure si può avanzare è quella relativa al modo di formazione 10; noi infatti sappiamo che in moltissime autossidazioni si ha formazione d'acqua ossigenata; questa poi, per azione di speciali sostanze, potrebbe fornire ozono.

Sulle autossidazioni in genere si è andata formando una letteratura abbastanza vasta, e sono state formulate diverse teorie per ispiegare i fenomeni connessi a detti processi. Tuttavia le nuove teorie delle autossidazioni riposano sull'ipotesi di Traube, secondo la quale

[1] Arnold e Mentzel (Berl. Ber., *35*, pag. 2902 [1902]) hanno sottoposto al controllo della reazione colla tetrametilbase tutti questi modi di formazione dell'ozono, e noi quindi rimandiamo al loro lavoro per i dettagli.

[2] Comptes Rendus, *43*, pag. 864.

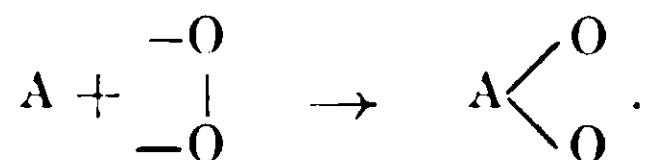
[3] Per più dettagliate notizie sulla letteratura dell'ozono rimandiamo all'ultima edizione del trattato Gmelin-Kraut, vol. I. *1*, pag. 28.

l'ossigeno viene assunto come molecola, e questo provano anche le ricerche eseguite sulla cinetica delle autossidazioni.

L'assunzione di ossigeno molecolare porta alla formazione di composti perossidati che contengono l'ossigeno legato molecolarmente (molossidi), dai quali può venir fornita acqua ossigenata ed anche ozono.

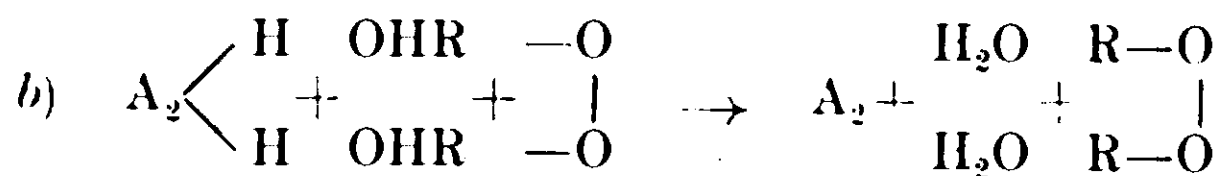
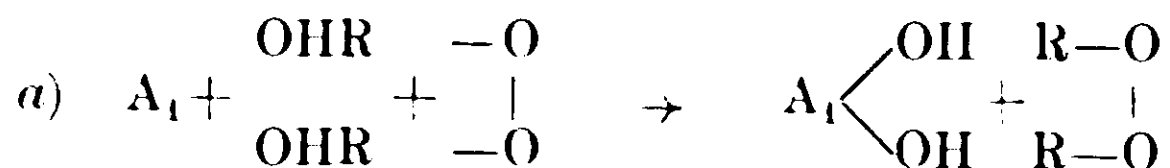
Vengono generalmente distinti due tipi di autossidazione [1]

1) Processi di autossidazione diretta, nei quali i corpi che agiscono si combinano direttamente coll'ossigeno molecolare fornendo molossidi:

$$A + \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} \rightarrow A\langle\begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} .$$

In tai modo si comportano alcuni metalli (rubidio, sodio, potassio, piombo, ecc.), l'idrogeno allo stato atomico, alcune combinazioni metallorganiche facilmente scindibili, lo zolfo, il solfito sodico, il fosforo, l'ossigeno atomico, l'ossido d'azoto, nonchè molti composti organici.

2) Processi di autossidazione indiretta: i corpi agenti nella autossidazione possono, senza combinarsi direttamente coll'ossigeno molecolare, funzionare da « pseudo-autossidatori », cioè predisporre un secondo corpo in modo che esso funzioni da « autossidatore secondario o indiretto »:

$$a) \quad A_1 + \begin{matrix} OHR \\ \\ OHR \end{matrix} + \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} \rightarrow A_1\langle\begin{matrix} OH \\ \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} R-O \\ | \\ R-O \end{matrix}$$

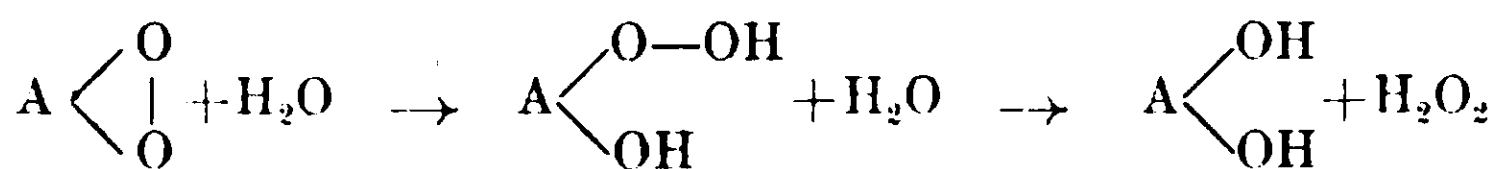
$$b) \quad A_2\langle\begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} OHR \\ \\ OHR \end{matrix} + \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} \rightarrow A_2 + \begin{matrix} H_2O \\ \\ H_2O \end{matrix} + \begin{matrix} R-O \\ | \\ R-O \end{matrix}$$

A queste categorie di autossidazione indiretta, nelle quali il processo di trasformazione si compie in generale più rapidamente che non nelle autossidazioni dirette, appartengono quelle presentate da alcuni metalli (rame, ecc.), e sopratutto dalle combinazioni metalliche non sature (nel senso che tendono a saturarsi con altri atomi o complessi atomici), le quali possiedono la proprietà di funzionare da

[1] Vedere Engler e Weissberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig 1904, al quale lavoro rimandiamo per i dettagli.

pseudo-autossidatori dando facilmente origine ad autossidatori secodari; così si possono citare i sali cobaltosi, ferrosi, rameosi, niche losi cromosi, manganosi, cerosi, ecc.; infine vi è tutta una serie di pseudo-autossidatori organici.

Rammentiamo anche che nei processi di autossidazione può formarsi acqua ossigenata, sia direttamente sia indirettamente, e in particolare:

1) Allorchè un perossido formatosi mediante autossidazione diretta può idrolizzarsi con l'acqua e dar luogo a formazione di acqua ossigenata

$$A\left\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}\right. + H_2O \longrightarrow A\left\langle\begin{matrix} O-OH \\ OH \end{matrix}\right. + H_2O \longrightarrow A\left\langle\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. + H_2O_2$$

2) Quando l'ossigeno molecolare può venir assunto da idrogeno attivo (in stato nascente, ecc., oppure fornito da uno pseudo-autossidatore).

Infine nelle autossidazioni si può avere formazione di ozono allorchè l'ossigeno atomico può venir ossidato dall'ossigeno molecolare; questo avviene quando si formano combinazioni che cedano facilmente ossigeno atomico (p. es.: autossidazione del fosforo).

Abbiamo voluto, sia pure in modo sommariissimo, accennare alle autossidazioni e ai fenomeni che le accompagnano, per il fatto che nell'acqua forte va compiendosi continuamente un'autossidazione; tale acqua, ricca in anidride carbonica, contiene infatti anche piccole quantità di sali ferrosi (con tutta probabilità bicarbonato ferroso) e precisamente (secondo i risultati di varie prove fatte sul posto acidificando l'acqua e titolando a freddo con permanganato $\frac{N}{100}$) gr. 0,001565 Fe per litro, corrispondenti a circa gr. 0,005 di bicarbonato ferroso. Il bicarbonato ferroso va poi man mano ossidandosi a spese dell'ossigeno sciolto nell'acqua, dando luogo, come prodotto finale, all'abbondante deposito di idrato ferrico che si osserva nel bottino in cui scaturisce l'acqua.

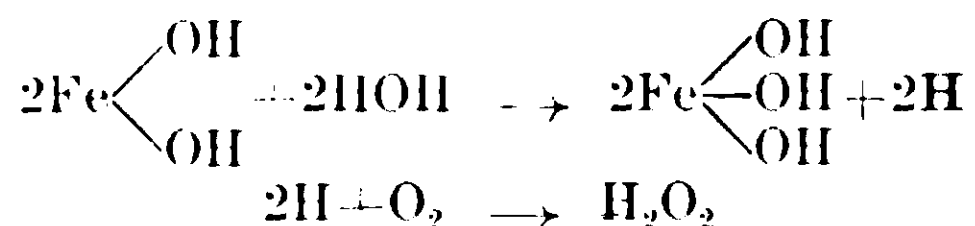
Prendendo a considerare il processo di autossidazione dei sali ferrosi, troviamo nella letteratura dati discordanti rispetto al composto superossidato intermedio che si forma; che tale composto si

formi, è quasi fuori di dubbio dopo le esperienze di Manchot [1] il quale in opportune condizioni potè constatare anche quantitativamente la trasformazione dell'acido arsenioso in arsenico (Manchot operava in soluzione fortemente alcalina e con grande eccesso di acido arsenioso) [2]: ammesso questo, resta ancora da spiegare di quale natura sia il composto perossidato che si forma; infatti in questo caso, come del resto in generale per le autossidazioni indirette, il processo decorre molto rapidamente rendendo così assai difficile lo studio delle fasi intermedie del fenomeno.

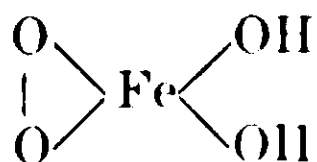
Lasciando da parte il composto FeO_2 di Manchot, ritenuto da Meyer [3] assai poco probabile, altre supposizioni si possono fare che non contraddicono ai risultati sperimentali, come già ebbe a rilevare Just [4] nel suo studio sulla autossidazione del bicarbonato ferroso; in particolare si può ammettere:

1) Che l'azione riducente dell'idrato ferroso (componente idrolitico non saturo) formi atomi d'idrogeno i quali siano capaci di addizionare l'ossigeno molecolare formando acqua ossigenata:

$$2Fe\langle{}^{OH}_{OH} + 2HOH \rightarrow 2Fe\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix} + 2H$$

$$2H + O_2 \rightarrow H_2O_2$$

Siccome però nell'autossidazione in discorso non si è potuta riscontrare formazione di acqua ossigenata, bisogna ammettere (e questo vale anche per quanto segue) che l'azione secondaria, consistente nella cessione di ossigeno attivo, sia più rapida di quanto non lo sia il processo principale della formazione di acqua ossigenata.

2) Che si formi un molossido:

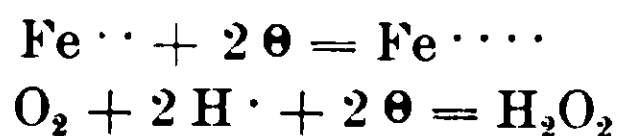
$$\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\rangle Fe\langle\begin{matrix}OH\\ \\OH\end{matrix}$$

3) Che si formino come prodotti intermedi, ferro tetravalente e acqua ossigenata:

(1) Zeitschr. f. anorg. Ch. 27, pagg. 404 e 420.

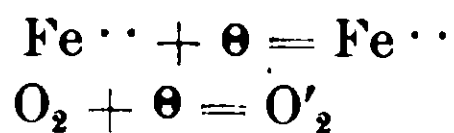
(2) Facciamo rilevare come queste condizioni siano assai diverse, specie per le concentrazioni, da quelle in cui noi ci siamo messi per titolare l'ozono disciolto nell'acqua.

(3) J. f. prakt. Chem. [2] 72. 278: Centralblatt, 1905. II, pag. 1217.

(4) Zeitschr. f. phys. Ch. 63. pag. 385 (1908).

$$Fe^{\cdot\cdot} + 2\theta = Fe^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$
$$O_2 + 2H^{\cdot} + 2\theta = H_2O_2$$

In questo caso il ferro tetravalente e l'acqua ossigenata reagiscono poi con altro ferro bivalente, per dare il prodotto finale trivalente.

4) Che si abbia formazione di ioni ossigeno monovalenti:

$$Fe^{\cdot\cdot} + \theta = Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$
$$O_2 + \theta = O'_2$$

Nel qual caso si avrebbe formazione del composto HO_2 studiato da Calvert [1], giacchè questo fornisce appunto ioni O'_2.

Da ciò tuttavia appare come la formazione di acqua ossigenata sia assai probabile, benchè, ripetiamo, non sia possibile identificarla [2].

Discusso così questo punto e ammesso che si formi acqua ossigenata, resta ancora da vedere se in tale autossidazione possa formarsi ozono.

Noi abbiamo voluto provare se neil'autossidazione pura e semplice del bicarbonato ferroso si formasse ozono; e a tale scopo abbiamo usufruito del dispositivo di Just.

Il metodo seguito da questi era il seguente: far gorgogliare attraverso alla soluzione del bicarbonato ferroso un miscuglio gassoso composto di anidride carbonica, azoto e ossigeno, dei quali venivano opportunamente variate le percentuali allo scopo di ottenere le costanti corrispondenti alla partecipazione del sale ferroso, dell'anidride carbonica e dell'ossigeno alla reazione.

Questo portava naturalmente qualche complicazione nella preparazione del miscuglio gassoso; ma siccome nel nostro caso non si trattava di fare misure quantitative, noi ci siamo limitati a far gorgogliare attraverso alla soluzione di bicarbonato ferroso un miscuglio gassoso (contenuto in un grande gassometro) composto di anidride carbonica addizionata di una certa quantità di aria o, quando occorreva, di ossigeno.

(1) Zeitschr. f. phys. Ch. *38*, 513 (1902).

(2) Anche nell'acqua delle Bagnore abbiamo voluto provare se fosse contenuta acqua ossigenata; fra le altre, abbiamo usufruito altresì della reazione indicata recentemente da von Sobbe (Chem. Zeitung. *35* [1911] pag. 898) cioè saggiare l'acqua con nitrato d'argento ammoniacale, reattivo che (come noi stessi abbiamo potuto constatare) non dà reazione coll'ozono: il risultato fu però completamente negativo.

Si fecero parecchie esperienze, che venivano protratte per lungo tempo, variando il contenuto in ossigeno del gas immesso nella soluzione; precisamente si passò da un gas che conteneva l'1 % di ossigeno nella prima esperienza, ad uno contenente il 25 % di ossigeno nell'ultima.

Cercammo di seguire strettamente le indicazioni di Just nella preparazione della soluzione di bicarbonato ferroso; si precipitò con carbonato sodico una soluzione di solfato ferroso, si lavò ripetutamente il precipitato di carbonato ferroso con acqua privata dell'ossigeno mediante anidride carbonica, e, dopo aver aggiunto un'ultima volta acqua, si fece gorgogliare nella soluzione anidride carbonica per lungo tempo; come è naturale, tutto questo veniva fatto in una boccia munita, presso al fondo, di tubo laterale di uscita per poter operare fuori del contatto dell'aria. Infine si decantava parte del liquido in un'altra boccia (dalla quale era stata scacciata l'aria mediante anidride carbonica) munita anch'essa di tubo d'uscita laterale e da questo si faceva gorgogliare il gas nella soluzione. Sebbene le osservazioni di Just abbiano mostrato che la velocità della corrente gassosa ha pochissima influenza, noi cercavamo, nelle singole esperienze, di mantenere all'incirca la stessa velocità. Alla bocca superiore della boccia, dalla quale veniva ad uscire il gas, si ponevano le cartine ozonoscopiche; queste però non diedero mai indizio di ozono.

Dopo tale risultato non resta che ammettere un'azione concomitante di altre sostanze, e a questo riguardo si possono emettere due ipotesi:

1) che nell'acqua sia contenuta qualcuna di quelle sostanze le quali, secondo Schönbein, possono produrre ozono dall'acqua ossigenata.

2) che nell'acqua stessa siano contenuti speciali microrganismi i quali possano operare la formazione di ossigeno atomico che poi potrebbe ossidarsi e produrre ozono.

L'ultima ipotesi che noi abbiamo formulato è, forse, la più probabile, e crediamo quindi opportuno di farla seguire da brevi considerazioni.

Dobbiamo ricordare anzitutto che in uno dei suoi lavori [1] il prof. G. Gasperini, direttore dell'Ufficio d'Igiene del Comune di Fi-

[1] L'Idrologia, la Climatologia, ecc., voi. 22, pag. 598 (1911).

renze, riferisce le osservazioni da lui fatte sulle acque del Monte Amiata in riguardo alla deposizione di idrato ferrico.

Egli ha trovato che quasi tutti i depositi ocracei lasciati da tali acque sono dovuti al lavoro di microfiti, i quali debbono essere dotati di uno straordinario potere ossidante, poichè anche da acque, nelle quali il ferro è introvabile chimicamente, si osserva la forma zione di idrato ferrico dovuto alle specie ferrigene succitate. É naturale però che in tali acque, anche se l'ozono potesse originarsi dal lavoro dei microfiti, esso potrebbe essere prodotto, data la quantità di ferro estremamente esigua in esse acque contenuta, in proporzioni così piccole da sfuggire ad ogni indagine.

Abbiamo però citato in principio di questo lavoro l' acqua dei Bagnòli come quella che per prima attrasse la nostra attenzione per il suo odore coratteristico d'ozono ; ora l'acqua dei Bagnoli altro non ha a comune con quella delle Bagnore se non di contenere pure essa una piccola quantità di bicarbonato ferroso, il quale facilmente dà idrato ferrico ; del resto si tratta di acque diversissime anche per la la loro origine, una venendo dalle trachiti, l'altra, certo, da terreni calcari ; una essendo fortemente radioattiva, l'altra inattiva.

Dobbiamo aggiungere che non potremmo assicurare che l'acqua dei Bagnoli abbia sempre l'odore di ozono: parrebbe anzi di no, perchè nell'analisi fatta da uno di noi insieme con R. Salvadori si dice che l'acqua è inodora. Le persone del paese dicono che « qualche volta ha odore di ferro ». L'acqua delle Bagnore invece è stata sempre conosciuta per il suo odore ; a taluni sembrava « odore di zolfo » ad altri « odore di ferro ». É innegabile che talora il ferro manda odore assai simile a quello dell'ozono o. per meglio dire, di traccie d'ozono.

Anche per il deposito dell'Acqua delle Bagnore ci siamo rivolti alla gentilezza del prof. Gasperini, il quale cortesemente ne ha esaminato un campione; benchè il risultato non sia stato del tutto positivo per il deposito dell'acqua delle Bagnore, pure non si può escludere l'azione dei microfiti nella formazione dell'idrato ferrico, tanto più che i microfiti stessi possono non comparire alla superficie in determinati periodi o trovarvisi in quantità insignificante ; di più essi possono esistere nelle acque a profondità e in condizioni idrodinamiche tali da restare nascosti ; è anche da notarsi che il campione inviato non era di recentissima formazione.

Da questo parrebbe dunque non improbabile che il deposito di idrato ferrico potesse essere dovuto all'azione dei microfiti, e che questi, dato il loro eccezionale potere ossidante, possano favorire la produzione d'ozono.

Poichè tuttavia tali specie ferrigene non si possono coltivare in laboratorio, resta chiusa per ora la via a ricerche sistematiche salvo a quelle che si possono fare, e che ci proponiamo di fare, sul posto; l'ipotesi quindi da noi ultimamente formulata, non resta che la più probabile, secondo noi, tra quelle che abbiamo enunciate nel corso di questo lavoro, inquantochè mancano ancora argomenti decisivi.

La questione non è dunque risoluta; abbiamo però creduto utile discutere, alla stregua del materiale sperimentale e teorico che in oggi possediamo al riguardo, le possibili cause della presenza, da noi osservata, di ozono nell'acqua, lieti se ulteriori studi potranno portare maggior luce sull'interessantissimo fenomeno. Ci proponiamo però nell'anno prossimo di eseguire uno studio sistematico sulle acque del Monte Amiata e di proseguire in Laboratorio le ricerche sulla autossidazione del bicarbonato ferroso in diverse condizioni.

Quanto poi all'azione fisiologica dell'ozono che viene così ad essere ingerito insieme con l'acqua, non è còmpito nostro indagarla. Certo è questo: che i casi di miglioramento o guarigione ottenuti con quest'acqua e con quella dei Bagnoli, si contano a centinaia e centinaia: non parrebbe quindi improbabile che anche l'ozono avesse la sua parte nei benefici effetti constatati. Ricorderemo che quando si credette di aver trovato l'ozono nell'acqua di Fiuggi, parve questa ai medici e agli idrologi una scoperta di immensa importanza e tale che avrebbe piegato i benefici effetti della celebre acqua.

Riepilogando:

1) viene scoperta, crediamo di poter affermare per la prima volta, l'esistenza in natura di acque ozonizzate in via non transitoria ma permanente e normale, e così ricche di ozono da sentirsi evidentissimo l'odore di questo: è ozonizzata in modo eminente l'acqua acidula o Forte delle Bagnore (Santa Fiora nel Monte Amiata), e in grado minore quella della fonte dei Bagnoli (Arcidosso nel Monte Monte Amiata);

2) del fatto si propone una possibile spiegazione, spiegazione basata sull'autossidazione del bicarbonato ferroso o di per sè o per opera di Beggiatoe ferrigene: ciò corrisponderebbe a un nuovo modo

di produzione dell'ozono in natura: su questo argomento altri studi seguiranno;

3) si accenna alla grande importanza che nella terapeutica (o forse anche per altre applicazioni) possono avere tali acque veramente ozonizzate; importanza che potrà mettersi in evidenza e specificarsi, sia tenendo conto dell'azione medicamentosa, già empiricamente accertata, delle acque esaminate, sia istituendosi dai medici e dagli idrologi, speciali studi sopra l'acqua delle Bagnore e sopra acque artificialmente ozonizzate.

Pisa, Istituto di Chimica generale dell'Università — Novembre 1912.

Sopra un nuovo metodo per la preparazione di soluzioni colloidali.

Nota preventiva di A. PIERONI.

Mentre mi occupavo di esperienze che ho ancora in corso, riguardanti le concentrazioni dei colloidi in rapporto ad alcune proprietà dei solventi ed in ispecie alla costante dielettrica mi avvenne di osservare un fatto nuovo nella chimica dei colloidi.

Se si scioglie del nitrato d'argento o del solfato di rame in piridina e vi si aggiunge una soluzione piridinica di pirogallolo, si ottiene un liquido limpido, giallo per il nitrato d'argento, bruno intenso per il solfato di rame. Se il liquido cosi ottenuto si diluisce opportunamente con acqua, si ha formazione di una soluzione colloidale che, a seconda delle concentrazioni, presenta colori diversi; per le soluzioni di argento i colori variano a luce riflessa dal grigio chiaro al grigio bruno, a luce trasmessa dal giallo al violaceo.

Le concentrazioni delle soluzioni che si mettono a reagire devono essere naturalmente in proporzioni determinate.

La formazione delle soluzioni colloidali si ha nei casi esposti per un fenomeno di idrolisi che si può verosimilmente spiegare ammettendo o che i composti di addizione, che la piridina tende a formare con certi sali, a contatto dell'acqua, si decompongano secondo l'equazione seguente:

$$C_6H_5N \,.\, MIIlg = C_6H_5N + MIIlg$$

o che il debole potere dissociante della piridina impedisca la disso-

ciazione delle sostanze reagenti per cui queste rimangono almeno apparentemente indifferenti le une a contatto delle altre. Sia per l'una o per l'altra ragione o più probabilmente per entrambe, l'aggiunta graduale di acqua fa sì che il sale reagisce anche se in grande quantità a piccolissime concentrazioni col riducente ponendosi precisamente nelle condizioni che si raggiungono coi metodi più comuni per la formazione di soluzioni colloidali.

Molte sostanze si ottengono però in piridina allo stato colloidale senza l'intervento idrolizzante dell'acqua, così i solfuri d'argento e di mercurio colloidali si possono ottenere aggiungendo alla piridina satura di acido solfidrico ad una soluzione piridinica di nitrato di argento o di acetato mercurico senza che sia necessario diluire con acqua ; così l'argento si può ottenere in soluzione colloidale direttamente in piridina se si adopera in luogo del nitrato l'acetato d'argento ; evidentemente dunque nella formazione dei colloidi si deve tener conto, oltre al potere dissociante del solvente, dell'affinità esistente tra le sostanze reagenti ed il solvente stesso e del grado di dissociazione che le sostanze posseggono nel solvente considerato.

È poi degno di nota che la concentrazione dei colloidi in piridina, come appare dalle tabelle più avanti riportate, almeno per l'argento, sono manifestamente maggiori di quelle che si ottengono nell'acqua pura ; fatto dovuto oltre che all'azione particolare esercitata dalla piridina sul colloide per le proprietà sue fisiche e chimiche, al suo potere debolmente dissociante sugli elettroliti che si formano e su quelli già esistenti in soluzione. Evidentemente dunque la concentrazione di un colloide deve variare in genere variando una qualunque delle sostanze reagenti, per l'argento, ad esempio, si passa da una concentrazione del 0,05 % al 0,064 % solo sostituendo l'acido tannico al pirogallolo.

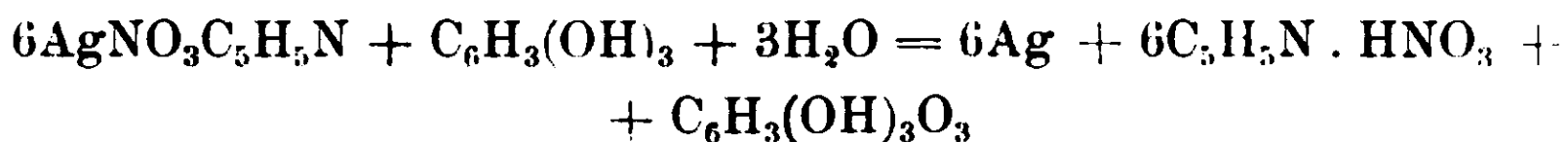
Esperienze più complete in questo senso sono oggetto di ulteriori ricerche che ho già intrapreso.

PARTE SPERIMENTALE

(in collaborazione con E. Tonnioli).

Si sciolsero gr. 3,5778 di nitrato d'argento in piridina secca e gr. 1,1424 di pirogallolo ; si portarono le due soluzioni separatamente

in palloncino tarato a 50 cc. Calcolando l'azione riducente del pirogallolo sul nitrato d'argento secondo l'equazione:

$$6AgNO_3C_5H_5N + C_6H_3(OH)_3 + 3H_2O = 6Ag + 6C_5H_5N . HNO_3 + \\ + C_6H_3(OH)_3O_3$$

un cc. della soluzione di pirogallolo corrisponde a cc. 2 di quella di nitrato d'argento.

Mescolammo in queste proporzioni le due soluzioni; si ottenne così un liquido colorato leggermente in giallo che non accennava affatto alla separazione d'argento sotto nessuna forma. Prelevammo da una buretta porzioni crescenti di questa miscela che vennero portate con acqua al volume di cc. 10 e si ebbero cosi delle soluzioni di argento colloidale, come appare dalla tabella qui unita diversamente colorate.

TABELLA I.

Colore		Concentrazioni in mgr. per 100 cc. di liquido		
luce riflessa	trasmessa	argento	pirogall.	ac. nitrico
dal grigio chiaro	giallo	7,14	1,83	4,16
	giallo rosso	14,28	3,66	8,32
	rosso giallo	21,42	5,49	12,48
	rosso bruno	68,56	7,32	16,64
	rosso violac.	36,70	9,i5	20,80
al grigio bruno	violetto	49,98	10,98	24,96

Le soluzioni contenenti gr. 0,05 di argento per 100 cc. di liquido sono sufficientemente stabili; da esse si può separare la maggior parte del colloide per centrifugazione. Se si tenta di preparare, nel modo esposto, soluzioni più concentrate, si ha deposito di argento generalmente sotto forma speculare. Noi ci assicuravamo che tutto il nitrato d'argento presente veniva ridotto dializzando e ricercando nel dializzato l'argento, ricerca che riusci sempre negativa.

Operando in modo analogo coll'acido tannico, anzichè coi pirogallolo, ottenemmo i risultati segnati nella tabella seguente:

TABELLA II.

Colore		Concentrazioni in mgr. per 100 cc. di liquido	
luce riflessa	trasmessa	argento	acido nitrico
dal giallo grigio	giallo	10,72	6,25
	rosso giallo	21,44	12,50
	rosso bruno	32,16	18,75
	rosso violaceo	42,88	25,00
	rosso viol. intenso	53,60	31,25
al rosso bruno	violetto	64,32	37,50

Coll'acido tannico la concentrazione massima per una soluzione sufficientemente stabile di argento colloidale raggiunge grammi 0,064 per 100 cc. di liquido: le soluzioni più concentrate danno gli stessi fenomeni di quelli già indicati per il pirogallolo. Qui va però notato che essendo l'acido tannico meno solubile in acqua che in piridina e verificandosi per l'aggiunta di acqua alla miscela separazione di acido tannico l'acqua che veniva aggiunta si scaldava preventivamente a 80°; in queste condizioni si ottenevano istantaneamente le soluzioni colloidali.

Ci occupiamo tutt'ora dell'argomento.

Istit. di chimica farmaceutica R. Università — Bologna, dicemb. 1912

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

Il sistema bismuto-selenio

Nota di N. PARRAVANO.

Un seleniuro di bismuto esiste in natura. Nel Messico se ne trova un giacimento assai ricco, nel quale si credè dapprima di riconoscere la presenza di due minerali, la guanajuatite, $Bi_2 Se_3$, e la silaonite, a cui fu assegnata la formola Bi_3Se (1) ; quest' ultima però in seguito fu riconosciuta essere un miscuglio di Bi_2Se_3 e Bi (2).

Berzelius (3) per primo osservò che Bi e Se si combinano con debole sviluppo di luce; Schneider (4) e Little (5) ripeterono la preparazione di Berzelius e assegnarono al seleniuro ottenuto la formola $Bi_2 Se_3$.

Più recentemente Roessler (6) da una massa fusa di Bi col 5 $^0/_0$ di Se ha creduto di isolare un seleniuro di composizione molto vicina a Bi_2Se.

Pélabon, in un primo lavoro sulla curva di fusione dei miscugli di Bi e Se (7), ha affermato la possibilità di ottenere, per fusione diretta degli elementi, due seleniuri, BiSe e Bi_2Se_3. In un secondo lavoro (8) però egli ha modificato le sue conclusioni, e, senza accennarne le ragioni, ha ammesso la formazione di un solo seleniuro, Bi_2Se_3.

Le conoscenze sul sistema Bi-Se sono quindi molto manchevoli e contradittorie, e perciò ho creduto opportuno di riprenderne lo studio per stabilirne il diagramma di stato.

Le esperienze sono state fatte con Bi e Se della casa de Haën, i quali fondevano rispettivamente a 268° e 216°. Le miscele sono

(1) Zeit. f. Kristall. *1* 499 (1877).
(2) Bruna — Zeit. f. Kristall. *6* 96 (1888).
(3) Moissan — Chimie Minérale, II 90 (1905).
(4) Ann. Pogg. *94* 628 (1855).
(5) Ann. Ch. und Pharm. *112* 213 (1859).
(6) Zeit. Anorg. Ch. *9* 46 (1895).
(7) J. Chim. Phys. *2* 321 (1904).
(8) Ann. Chim. Phs. [8] *17* 526 (1910).

state fuse e fatte raffreddare in provette di vetro di Iena in un' atmosfera di azoto.

Si sono adoperati quasi sempre 20 gr. di miscuglio; solo per alcune miscele, indicate nella tabella con un asterisco, si sono adoperati 30 gr. di miscuglio, per ragioni che indicherò più sotto.

I risultati delle esperienze sono riassunti nella tabella che segue.

Numero d'ordine	Comp. in percento in peso			Temperature di equilibrio monovariante	Temperature di equilibrio invariante				Durate degli arrest iu corrispondenza d temperature di equili invariante			
	Calcolata		Trovata analiticamente									
	Bi	Se	Se		I	II	III	IV	I	II	III	I
1	100	0	—	—	269°	—	—	—	285″	—	—	
2	95	5	—	420°	271	—	—	—	255	—	—	
3	90	10	—	482	269	—	—	—	225	—	—	—
4	85	15	—	530	269	—	—	—	180	—	—	—
[illegible]	80	20	—	562	268	—	—	—	120	—	—	—
6	75	25	25,07	600	268	—	—	—	45	—	—	—
4	73	27	27,17	—	—	609°	—	—	—	—	—	—
15	72,5	27,5	27,34	—	—	613	—	—	—	—	—	—
5	71	29	29,06	634	—	605	—	—	—	—	—	—
6	69	31	30,50	658	—	605	—	—	—	—	—	—
13	67,5	32,5	—	678	—	605	—	—	—	—	—	—
7	67	33	—	684	—	605	—	—	—	—	—	—
23	66	34	33,67	694	—	605	—	—	—	—	—	—
*8	65	35	—	702	—	605	—	—	—	—	—	—
28	63	37	36,60	706	—	—	—	—	—	—	—	—
14	62,5	37,5	—	704	—	—	—	—	—	—	—	—
9	60	40	39,65	690	—	—	610°	—	—	—	—	—
29	57,5	42,5	—	671	—	—	620	—	—	—	30″	—
10	55	45	—	651	—	—	622	218°	—	—	45	
30	52,5	47,5	—	635	—	—	618	217	—	—	75	
12	50	50	49,58	—	—	—	615	217	—	—	105	[illegible]
16	45	55	—	—	—	—	615	218	—	—	90	[illegible]
17	40	60	strato sup. 92,04 » inf. 49,35	—	—	—	618	216	—	—	75	[illegible]
18	30	70	» sup. 92,23 » inf. 50,31	—	—	—	622	217	—	—	60	[illegible]
19	20	80	—	—	—	—	618	217	—	—	45	[illegible]
20	10	90	» sup. 94,39 » inf. 51,29	—	—	—	618	217	—	—	30	
31	0	100	—	—	—	—	—	217	—	—	—	[illegible]

Quando si scaldano bismuto e selenio mescolati intimamente, e si tiene l' estremità della pinza termoelettrica immersa nel miscuglio, si osserva a un certo momento una istantanea salita della temperatura: è la combinazione del Bi e Se che si compie, e che avviene con notevole sviluppo di calore.

La temperatura a cui il fenomeno si avverte è tanto più bassa, e la temperatura massima raggiunta è tanto più alta, quanto più la composizione del miscuglio si avvicina a quella di $Bi_2 Se_3$. Così, mentre nel miscuglio 24 la salita incomincia a 208° e la temperatura massima che si raggiunge è 518°; nel miscuglio 28 l' ascesa incomincia a 160° e la temperatura massima che si raggiunge è 660°.

Durante la fusione ed il raffreddamento un po' di selenio abbandona il miscuglio e si depone nella parte superiore più fredda della provetta in quantità tanto maggiore quanto maggiore è il contenuto di selenio. Ho ricontrollato perciò con l'analisi la composizione dei maselli solidificati. Le composizioni cosi stabilite analiticamente solo in alcuni casi differiscono poco più del 0,5 % dai valori calcolati, come si può dedurre dai dati analitici riportati nella tabella. Data la piccola differenza generalmente riscontrata tra i valori calcolati e i trovati ho creduto inutile estendere il controllo analitico a tutte le leghe studiate.

Con i dati della tabella è stato costruito il diagramma riportato in figura 1.

La curva di fusione sale rapidamente dal punto di fusione del Bi, e nei miscugli che contengono fino al 5 % di Se è difficile stabilire le temperature iniziali di solidificazione. Col crescere del contenuto di selenio la curva continua a svolgersi regolarmente, senza presentare discontinuità di sorta [1], fino a circa il 73 % di Bi. Quì incomincia a salire più rapidamente, e si ha così una vera variazione nella direzione della curva. A circa il 63 % di Bi si ha un massimo che rivela l'esistenza di un composto di formola Bi_2Se_3, per il quale si calcola 63,64 % di Bi.

Crescendo ancora il contenuto di Se, la curva di fusione ora si

(1) Pélabon [J. Chim. Phys. *2* 321, (1904)] aveva creduto di osservare una discontinuità a circa l' 11.22 % di Se, ed aveva fatto notare la corrispondenza di questa composizione con il contenuto di Se che si calcola per il composto Bi_3Se, e che è 11,18 %.

abbassa, resta quindi per un largo intervallo di concentrazione orizzontale, e in ultimo scende rapidamente fino al punto di fusione del Se. Questo è stato determinato sempre per fusione.

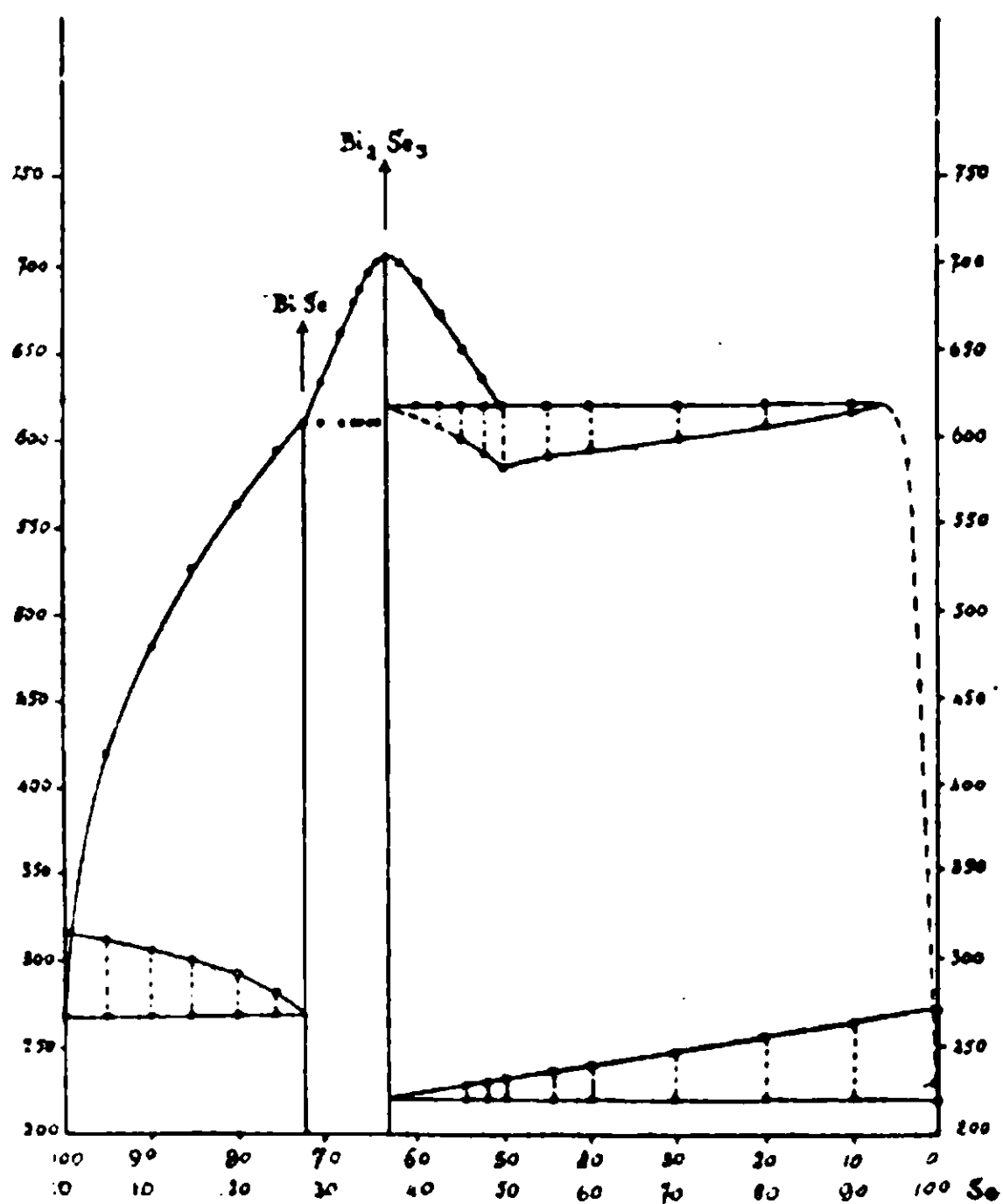



Fig. 1

A circa 600°-610° i miscugli fra il 71 e il 63 % di Bi presentano un debole effetto termico: questo non si palesa con un arresto della temperatura durante il raffreddamento, ma con una diminuzione marcata della velocità di raffreddamento. Per rendere meglio visibile questo effetto sulle curve di raffreddamento ho eseguito una serie di esperienze tra queste due concentrazioni, adoperando trenta grammi di miscuglio, anzichè venti, ed ho letto le temperature di 10" in 10".

Anche con queste esperienze più accurate non è stato però possibile migliorare i risultati dell'analisi termica, e l'effetto termico, per quanto ben netto, non si è mostrato neppure questa volta con caratteristiche tali da poter dedurre direttamente da esso la reazione che a quella temperatura si compie.

Ad ogni modo un insieme di circostanze porta a ritenere che

questa reazione consiste nella separazione di un seleniuro di formola BiSe.

Infatti l'arresto eutettico alla temperatura di fusione del bismuto viene a scomparire quasi in corrispondenza della concentrazione a cui corrisponde BiSe, cioè all'incirca al 72,5 % di Bi (per BiSe si calcola 72,42).

La mancanza di arresto eutettico nei miscugli con meno del 72,5 % di Bi potrebbe essere dovuta alla separazione di soluzioni solide di Bi in Bi_2Se_3, e l'effetto termico a 600°-610° ad una trasformazione che Bi_2Se_3 subisce a questa temperatura. Ma, se l'effetto termico fosse dovuto ad una trasformazione di Bi_2Se_3, esso dovrebbe ritrovarsi oltre che a sinistra anche a destra di questa composizione. Invece si trova che esso va sensibilmente diminuendo col crescere del contenuto di Se fino ad annullarsi alla composizione di Bi_2Se_3, e che manca nei miscugli con più Se di Bi_2Se_3.

Quest'ultima circostanza potrebbe tuttavia non essere una ragione per escludere la natura di una trasformazione di Bi_2Se_3 nell'effetto termico sopraricordato, perchè si conoscono esempi di composti che subiscono una trasformazione solo in presenza di un eccesso di uno dei componenti come, per es., fa Ni_5As_2, il quale subisce una trasformazione in presenza di un eccesso di Ni, e non di un eccesso di As [1].

La maniera di presentarsi dell'effetto termico in questione non escluderebbe perciò potesse trattarsi di una trasformazione che Bi_2Se_3 subisce a circa 600°-610°. L'esame microscopico però porta ad altre conseguenze, e cioè all'interpretazione dell'effetto termico come dovuto a separazione di BiSe.

Se si attaccano con acido nitrico diluito le superficie dei masselli dei miscugli tra 100 e 73 di Bi compaiono due costituenti, uno scuro e uno chiaro. Il costituente scuro è Bi, il chiaro un seleniuro di bismuto. Col crescere della quantità di selenio cresce la quantità di seleniuro, finchè in un miscuglio con circa il 73 % di Bi non si riesce più a distinguere i due costituenti.

Sulle superficie dei masselli con meno Bi del 73 %, l'acido nitrico diluito non esercita più nessuna sensibile azione di attacco; occorre qui adoperare acido nitrico 1 : 1. Con questo reattivo il miscuglio con

(1) Friedrich, Metall. 4, 200 (1907).

73 $^0/_0$ Bi, assume un uniforme colorito scuro-azzurrognolo. Col crescere del contenuto di Se, non più tutta la superficie del massello si colora, ma si distinguono nettamente, anche ad occhio nudo, due costituenti: una massa fondamentale colorata, intersecata da grossi cristalli bianchi splendenti. La quantità di questi cristalli cresce col contenuto di Se, mentre la massa fondamentale diminuisce, finchè nel miscuglio al 63 $^0/_0$ di Bi essa scompare del tutto. Questo si può osservare anche ad occhio nudo, tenendo i masselli immersi in una soluzione di acido nitrico 1 : 1. Togliendo i masselli dal liquido di attacco, asciugandoli, e strofinandone leggermente la superficie con un panno, la colorazione, dovuta ad una pellicola sottilissima, scompare, e la superficie appare di nuovo omogenea.

Trattando con acido della stessa concentrazione e per un tempo egualmente lungo i miscugli con più del 73 $^0/_0$ di Bi, questi pure assumono una colorazione scura-azzurrognola. Strofinando leggermente con un panno le superficie di essi, la colorazione scompare, ma le superficie non appaiono più omogenee neppure ad occhio nudo: restano invece nettamente visibili due costituenti, uno poco attaccato, chiaro e in rilievo, l'altro scuro e fortemente attaccato.

Allo stesso modo dell'acido nitrico agisce una soluzione di iodio in ioduro di potassio, la quale svela due costituenti nei miscugli da 100 a 73 $^0/_0$ di Bi, un solo costituente nel miscuglio al 73 $^0/_0$, e di nuovo due nei miscugli da 73 a 63 $^0/_0$.

Evidentemente nei miscugli tra il 73 e il 63 $^0/_0$ di Bi compare un nuovo elemento di struttura diverso dal Bi e dal seleniuro contenuti nei miscugli con più del 73 $^0/_0$.

Per avere un forte distacco tra i due costituenti nei miscugli fra 73 e 63 $^0/_0$ di Bi, in maniera da poterne fare una netta riproduzione fotografica, ho attaccato fortemente con acido nitrico le superficie dei masselli, e poi le ho di nuovo lucidate.

Le fig. da 1 a 4 (Tav. 1) riproducono la struttura delle leghe da 100 a 63 $^0/_0$ di Bi. La fig. 1 si riferisce alla lega con 5 $^0/_0$ di selenio: vi si vedono i cristalli di seleniuro immersi in una massa scura di Bi. La fig. 2 si riferisce alla lega con 25 $^0/_0$ di selenio: la quasi totalità è seleniuro, e solo qua e là si trova ancora un pò' di bismuto. La fig. 3 appartiene alla lega con 33 $^0/_0$ di selenio: i grossi

cristalli primari sono di Bi_2Se_3, e la massa fondamentale è di BiSe. Col crescere del contenuto di selenio, la quantità di cristalli primari di Bi_2Se_3 cresce, e diminuisce invece quella di BiSe, come si vede in fig. 4 che riproduce la struttura della lega con 35 % di selenio.

Queste ricerche mettono perciò in luce l'esistenza di due seleniuri, Bi_2Se_3 e BiSe.

Il primo ha un punto di fusione netto a circa 706°; il secondo invece non si può dire se abbia o no un punto netto di fusione a circa 605°, perchè non si può decidere in quale dei tre modi possibili [1] si incontrino in questo caso i due rami di curva, quello di separazione primaria di Bi_2Se_3 e quello di separazione primaria di BiSe.

Quest'ultimo composto è particolarmente interessante. Come è noto, la questione dei composti del bismuto bivalente non ancora è risoluta. A più riprese e da vari sperimentatori ne è stato affermata e negata l'esistenza: il cloruro, il bromuro, il ioduro, l'ossido ed il solfuro descritti da taluni sono stati da altri dimostrati non esistere [2]. Il seleniuro Bi Se è perciò il primo di questi composti di cui viene accertata l'esistenza.

Il seleniuro Bi_2Se_3 non si mescola allo stato liquido in tutti i rapporti con Se. I masselli dei miscugli compresi fra i limiti della lacuna di miscibilità lasciano nettamente distinguere dopo solidificazione i due strati; le miscele comprese invece tra Bi_2Se_3 e la composizione dello strato liquido finitimo non presentano questa divisione in due strati, sebbene durante la solidificazione mostrino o un rallentamento o un arresto nella velocità di raffreddamento alla temperatura dell'equilibrio invariante due liquidi - un solido - vapore. Osservando però al microscopio la superficie di questi masselli si può notare in essi una tendenza alla liquazione; infatti nella lega 9 al 60 % di Bi nella parte inferiore si ha quasi omogeneità, mentre nella

(1) Vogel, Zeit. Anor. Ch. *48* 333 (1906).

(2) Vedi Abegg, Handbuch der Anorg. Ch. III Band-Dritte Abteilung, 647 (1907). Vedi anche Herz e Guttmann, Zeit. Anorg. Ch. *53* 63 (1907); id. id. *56* 422 (1907): Eggink, Zeit. Phys. Ch. *64* 449 (1908); Herz, Zeit. Anorg. Ch. *61* 118 (1909); Vanino e Zumbusch, Archiv. d. Pharmacie *248* 665 (1910); Marino e Becarelli, Rend. Acc. Lincei, [5] *22* 2° sem., 695 (1912).

superiore si trova in quantità preponderante il selenio frammisto ai grossi cristalli di $Bi_2 Se_3$.

La composizione dello strato liquido ricco di bismuto si deduce, oltre che dal massimo arresto, anche dall'incontro della curva di fusione con la orrizzontale di equilibrio invariante: essa è a circa il 50 % di Bi. La composizione dell'altro strato liquido si ricava dalla durata degli arresti, la quale si annulla a circa il 94-95 % di Se.

Di varie leghe nel campo della lacuna di miscibilità è stata determinata la composizione dello strato superiore e di quello inferiore. I valori analitici sono riportati nella tabella. Per lo strato inferiore si è trovato quasi sempre con sufficiente concordanza una composizione tra 49 e 50 % di Se, per quello superiore invece le oscillazioni sono maggiori, da 92 a 95 % di Se.

La struttura dei due strati è riprodotta in fig. 5 e 6 (Tav. I).

La fig. 5 si riferisce allo strato inferiore della lega 19 coll'80 % di Se, e la 6 a quello superiore della stessa lega. La superficie del massello non è stata attaccata, ma l'aspetto è quale si presenta colla sola pulitura. Nella 5 si vede una rete di cristalli di $Bi_2 Se_3$ nelle cui maglie si trova Se: nella 6 invece si vedono lunghi e sottili cristalli primari di $Bi_2 Se_3$ in una massa di Se.

Roma — Istituto Chimico della R. Università

Il sistema antimonio-selenio.

Nota di N. PARRAVANO.

Scaldando miscugli di antimonio e selenio i due elementi si combinano con sviluppo di calore ([1]). Sulla natura dei composti che a questo modo si possono originare non si trovano dati soddisfacenti nella letteratura ([2]).

Pélabon ([3]) ha studiato per primo i miscugli di Sb e Se fra 100 e 50 % di Se, senza però trarre sicure conseguenze delle sue esperienze, eccettuata quella dell'esistenza di un seleniuro Sb_2Se_3.

In seguito, Chrétien ([4]), studiando la riduzione del seleniuro di antimonio in corrente di idrogeno, credè di stabilire l'esistenza di due nuovi seleniuri, Sb_4Se_5 e Sb_3Se_4. Per cercare una conferma dell'esistenza di questi nuovi composti, egli studiò anche la curva di fusione dei miscugli di Sb e Se, e credè di trovare su di essa tanti massimi corrispondenti a ognuno dei seguenti composti: SbSe, Sb_3Se_4, Sb_4Se_5, Sb_2Se_3. Questi risultati egli confermò più tardi ([5]), quando venne a conoscenza delle esperienze di Pélabon di parecchio precedenti e fortemente contrastanti con le sue.

In un secondo lavoro Pélabon ([6]) ha dato la curva di fusione di tutti i miscugli di Sb e Se, ed è veramente molto strana la maniera in cui egli cerca di conciliare le sue esperienze con quelle di Chrétien.

Nel suo primo diagramma Pélabon aveva ritenuto che i miscugli compresi tra l'11 e il 40 % di Se si dividessero allo stato liquido in due strati, e quindi presentassero tutti due temperature di solidificazione all'incirca costanti; Chrétien invece aveva esclusa la formazione di due strati liquidi e l'esistenza di due temperature costanti di inizio e di fine della solidificazione, ed aveva ammesso che la

([1]) Gmelin Kraut, Handbuch d. Anorg. Ch. III_2 729 (1908).
([2]) Guertler, Metallographie 969. Berlin, Borntraeger 1912.
([3]) J. Chim. Phys. *2* 437 (1904) — C. R. *142* 207 (1906).
([4]) C. R. *142* 1339 (1906).
([5]) C. R. *142* 1412 (1906).
([6]) Ann. Chim. Phys. [8] *17* 535 (1909).

curva di fusione decorresse con continuità con un debole minimo e con un primo massimo in corrispondenza della composizione di SbSe.

Ora Pélabon, nel secondo lavoro, ammette la serie di massimi contenuti nel diagramma di Chrétien tra le concentrazioni del 40 e del 50 °/₀ di Se credendo che essi potessero essergli sfuggiti, e accetta pure i risultati di Chrétien fra l' 11 e il 40 °/₀ di Se: però, forse non sentendosi in animo di ricusare i risultati delle esperienze proprie, traccia nel nuovo diagramma le due orizzontali che erano nel suo primitivo, e, nello stesso intervallo di concentrazione, disegna pure l'arco di curva che è nel diagramma di Chrétien. Cosa rappresentino queste tre curve e quali di esse abbiano un significato reale, il Pélabon non dice nel testo del suo lavoro.

Più recentemente Pélabon è ritornato sull'argomento eseguendo misure di resistenza elettrica e di forza elettromotrice (¹), senza pertanto dedurre da esse conclusioni più esatte delle precedenti sull'esistenza o meno dei seleniuri di Chétien. Solo con l'esame microscopico egli è venuto in ultimo alla conclusione che dei vari seleniuri ammessi come formantisi per fusione dei due elementi non ne esiste che uno solo, Sb_2Se_3 (²); però, anche alla line di questo suo lavoro, egli, dopo aver dimostrato la non esistenza dei seleniuri di Chrétien, ne ammette la formazione in forma di magnifici cristalli per riduzione di Sb_2Se_3 in corrente di idrogeno, e così ritorna al concetto primitivo di Chrétien, e cioè che l'aspetto ben cristallino dei prodotti ottenuti in corrente di idrogeno possa servire a caratterizzare questi per composti chimici definiti.

Come si vede, questi dati sono molto mal sicuri, e nuove esperienze erano perciò necessarie per stabilire il diagramma di stato del sistema Sb-Se.

Le esperienze sono state eseguite allo stesso modo indicato per Bi-Se. L'antimonio era della casa de Haën e fondeva a 630°.

Come già era stato osservato, la combinazione dell'Sb col Se,

(¹) C. R. *152* 1302 (1911)
(²) C. R. *153* 342 (1911).

quando si riscaldano i due elementi ben mescolati, avviene con notevole sviluppo di calore. Col miscuglio al 50 % di Sb la temperatura sale dapprima regolarmente fino a 360°; qui avviene la combinazione, e la quantità di calore che si svolge è tale che la temperatura cresce d'un tratto fino a 650°.

La composizione dei masselli solidificati è stata ricontrollata con l'analisi, ed i risultati analitici sono riportati nella tabella. In genere la perdita di selenio durante la fusione è molto piccola, e tranne i casi in cui si ha forte tendenza alla liquazione, e quindi una notevole differenza di composizione fra lo strato superiore e l'inferiore, le differenze fra le composizioni calcolate e quelle trovate analiticamente sono trascurabili.

Nella tabella che segue sono riassunti i risultati delle esperienze. Il punto di fusione del selenio e la durata dell'arresto in corrispondenza di esso sono stati sempre determinati per fusione.

Num. d'ordine	Composizione in percento in peso			Temperature di equilibrio monovariante	Temperature di equilibrio invariante			Durata degli arresti in corrispondenza degli equilibri invarianti		
	Calcolata		Trovata analiticamente							
	Sb	Se	Se		I	II	III	I	II	III
1	100	0	—	630°	—	—	—	—	—	—
1a	95	5	—	608°	572°	520°	—	50"	30"	—
2	90	10	—	581	572	520	—	140	40	—
3	85	15	strato sup. 16,19 » inf. 14,47	—	571	525	—	140	50	—
4	80	20	—	—	572	528	—	130	60	—
5	75	25	—	—	571	530	—	120	80	—
6	70	30	—	—	571	530	—	110	100	—
7	65	35	strato sup. 35,67 » inf. 34,53	—	570	530	—	70	140	—
8	60	40	—	—	—	530	—	—	180	—
23	57,5	42,5	—	550	—	528	—	—	80	—
9	55	45	strato sup. 44,97 » inf. 44,95	565	—	525	—	—	40	—
24	53,5	46,5	—	575	—	525	—	—	30	—
21	52,5	47,5	—	585	—	525	—	—	20	—
10	50	50	49,47	617	—	—	—	—	—	—
22	47,5	52,5	—	598	—	—	—	—	—	—
11	45	55	strato sup. 57,14 » inf. 52,75	575	—	—	218°	—	—	60"
12	40	60	strato sup. 62,88 » inf. 56,59	522	—	—	219	—	—	150
13	35	65	—	502	—	—	218	—	—	210
14	30	70	strato sup. 71,96 » inf. 62,32	490	—	—	218	—	—	240
15	25	75	strato sup. 78;37 » inf. 72,43	465	—	—	218	—	—	270
16	20	80	strato sup. 89,96 » inf. 67,14	440	—	—	221	—	—	300
17	15	85	—	410	—	—	220	—	—	360
18	10	90	strato sup. 94,47 » inf. 76,65	380	—	—	218	—	—	450
19	5	95	—	330	—	—	218	—	—	570
20	0	100	—	—	—	—	217	—	—	660

I dati della tabella permettono di costruire il diagramma riportato in fig. 1.

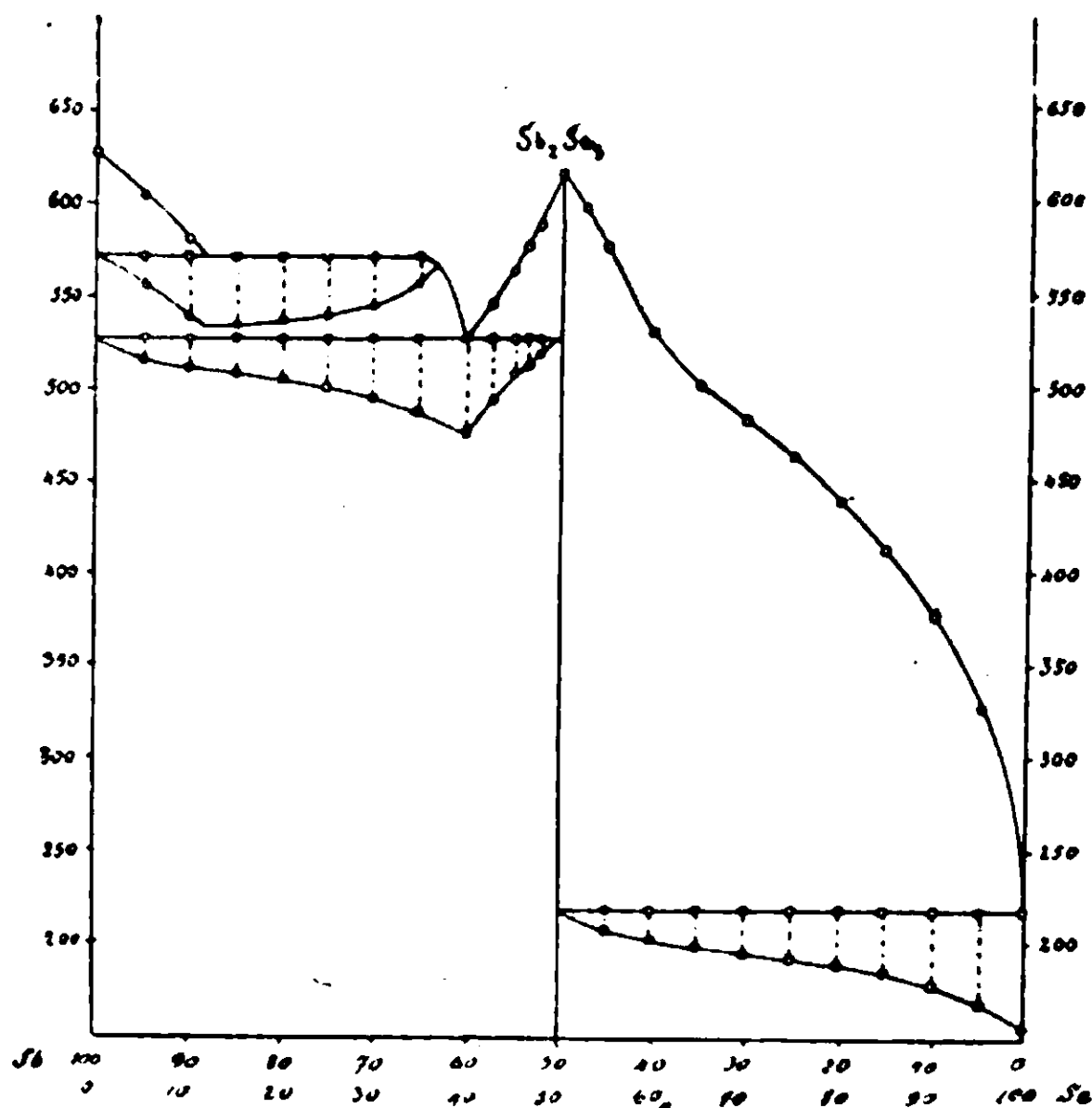



FIG. 1

La separazione iniziale dell'antimonio, del seleniuro, e dell'eutettico rispettivo è accompagnata da sopraraffreddamento che non sempre si riesce ad eliminare agitando. Invece l'arresto in corrispondenza dell'equilibrio invariante fra antimonio, i due strati liquidi e vapore si presenta con grande regolarità quasi sempre alla stessa temperatura.

Di seleniuri di antimonio ne esiste uno solo, Sb_2Se_3, il quale non si mescola allo stato liquido in tutti i rapporti con Sb. I due strati liquidi in equilibrio hanno all'incirca le concentrazioni, l'uno dell'11 $^0/_0$ e l'altro del 35 $^0/_0$ di Se.

I due liquidi non miscibili — materia di discussione tra Pélabon e Chrétien — esistono realmente. La differenza fra le loro densità è però piccola, in maniera che il più delle volte essi non hanno modo di separarsi nettamente durante il raffreddamento, e solo si trova una quantità maggiore di seleniuro nella parte superiore delle leghe, e di antimonio in quella inferiore.

La fig. 1 riproduce la struttura della lega 1 con 95 % di Sb la parte oscura sono i cristalli primari di Sb, la chiara è l'eutettico $Sb + Sb_2 Se_3$ (attacco con acido nitrico diluito).

Le fig. 2 e 3 si riferiscono alla lega Nr. 4. La separazione in due strati è molto netta: la fig. 2 riproduce la struttura al limite di essi, e la fig. 3 la struttura dello strato superiore. Qui si vedono nettamente i cristalli primari di antimonio immersi in una massa di eutettico $Sb + Sb_2 Se_3$.

La struttura caratteristica di questo si vede nella fig. 4 che è della lega eutettica con 40 % di selenio.

Crescendo il contenuto di selenio, compare il seleniuro primario sotto forma di grandi cristalli chiari immersi nell'eutettico. La quantità dei cristalli chiari cresce regolarmente col crescere del contenuto di selenio mentre corrispondentemente diminuisce quella dell'eutettico, senza che fra il 40 e il 50 % di Se sia possibile svelare al microscopio l'esistenza di altri costituenti diversi da questi due. La fig. 5 riproduce la struttura della lega 9 di questo campo: si vedono molto bene i cristalli primari di $Sb_2 Se_3$ contornati dall'eutettico.

Aumentando la quantità di selenio oltre il 50 % la struttura cambia completamente, ed essa rimane la stessa in tutto l'intervallo di concentrazione fra il 50 e il 100 % di Se, e cioè le leghe sono qui tutte costituite di $Sb_2 Se_3$ ed Se. La fig. 6 è della lega 13 con 65 % di selenio. La struttura è quella che compare semplicemente lucidando la superficie senza attaccarla: i cristalli di $Sb_2 Se_3$ sono in rilievo.

Le leghe di questo intervallo di concentrazione presentano una fortissima tendenza alla separazione del Se dal seleniuro durante la solidificazione. Col microscopio si osserva infatti in tutte esse un accumulo di selenio nella parte superiore e di seleniuro nella inferiore. I risultati analitici riportati nella tabella confermano queste osservazioni.

Nella costruzione del diagramma i dati di temperatura sono stati perciò riferiti senz'altro alle concentrazioni calcolate per i diversi miscugli.

É stato molto laborioso stabilire le temperature iniziali di solidificazione dei miscugli da 50 a 100 di selenio per i sopraraffreddamenti, alle volte molto forti, che si verificano nella separazione di

Sb_2Se_3. Ad evitarli non si può neppure ricorrere con vantaggio all'agitazione, perchè la massa fusa è molto vischiosa e si formano quindi facilmente dei vuoti i quali possono falsare anche più i risultati delle osservazioni.

Le curve di raffreddamento dei miscugli di questo campo sono state determinate non meno di cinque volte l'una, e sempre con miscugli nuovi. Malgrado ciò, specie fra 70 e 100 di Se, l'andamento della curva può essere un po' diverso da quello che è disegnato nel diagramma.

Fra 60 e 70 % di Se esiste una variazione di direzione sulla curva di fusione. Pelabon l'aveva osservata all'incirca alla stessa concentrazione, e aveva fatto notare la concordanza della concentrazione a cui corrisponde la variazione di direzione con la composizione di un seleniuro Sb_2Se_7 che conterrebbe il 70,04 % di Se (1). Però la presenza di arresto alla temperatura di fusione del selenio anche nei miscugli tra il 50 e il 70 % di Se, e, ancora più — giacchè potrebbe sempre supporsi una incompleta reazione nel caso che Sb_2Se_7 non avesse punto netto di fusione — la completa somiglianza di struttura di tutte le lege di questo campo dove non si riscontra indizio di un altro costituente oltre Se e Sb_2Se_3, escludono senz'altro l'esistenza di Sb_2Se_7.

Di questa netta variazione di direzione io credo invece si possa trovare una spiegazione diversa.

Molti solfuri e seleniuri sono solo parzialmente miscibili allo stato liquido con i rispettivi metalli. Così fanno Cu-Cu_2S (2), Ag-Ag_2S (3), Pb-Pb S (4), Sn-Sn S (5), Sb-Sb_2S_3 (6), Cu-Cu_2Se (7), Sn-Sn Se (8).

Non per tutti questi sistemi si è potuto studiare il comportamento dei miscugli con più S o Se dei solfuri e seleniuri rispettivi, ma nella maggior parte dei casi in cui questo studio si è potuto fare ed è stato fatto si è trovata anche una miscibilità parziale allo stato li-

(1) Ann. chim. phys. [8] 17 538 (1909).
(2) Guertler, Metallographie, pag. 988.
(3) Jaeger e van Klooster, Zeit. Anorg. Ch. 78 252 (1912).
(4) Guertler, loc. cit., pag. 994.
(5) id. id. pag. 997.
(6) Jaeger e van Klooster, loc. cit. pag. 247.
(7) Friedrich e Léroux, Metallurgie 5, 355 (1909) — Guertler, loc. cit., pag. 953, 955.
(8) Guertler, loc. cit., pag. 966.

quido fra solfuro o seleniuro, e solfo o selenio. Così è per Sb_2S_3—S, Ag_2Se — Se [1], PbSe—Se [2], per Bi_2Se_3—Se, come ho stabilito nel lavoro precedente, e forse per SnSe—Se [3].

Ora è probabile che Sb_2Se_3, come è parzialmente miscibile con Sb, così lo sia pure con Se, e la variazione di direzione che si osserva nella curva di fusione potrebbe allora essere interpretata come dovuta ad una lacuna di miscibilità allo stato liquido con un punto critico superiore o inferiore.

Nelle fig. 2 e 3 è riportata la deduzione a mezzo della funzione ζ dei diagrammi di stato di due sistemi binari senza cristalli misti e senza composti, ma con lacuna di miscibilità allo stato liquido [4]. Come si vede, in fig. 2, fra le tangenti tirate alla curva ζ_l dai punti rappresentanti i valori ζ_s di B alle diverse temperature, ve ne è una che tocca la ζ_l in due punti, e perciò nel diagramma temperature-concentrazioni si ha una orizzontale corrispondente all'equilibrio invariante un solido-due liquidi-vapore.

Qualora i due punti in cui la tangente tocca la ζ_l fossero così vicini da andare a coincidere, e quindi la tangente toccasse la linea di lacuna nel suo punto critico superiore, la curva di fusione presenterebbe nel punto comune col punto critico della linea di lacuna un punto di flesso, e la tangente in detto punto sarebbe orizzontale. Infatti nel diagramma temperature-concentrazioni le rette di coniugazione dei liquidi non miscibili coesistenti sono orizzontali, e siccome nel punto critico vengono a confondersi due liquidi non miscibili la tangente alla linea di lacuna nel punto critico deve essere orizzontale; inoltre, siccome la curva di fusione tocca la linea di lacuna nel punto critico, ne deriva che la curva di fusione deve presentare un punto di flesso in corrispondenza di questo contatto.

Questo gomito sarà più o meno marcato a seconda che la curva di fusione sarà più o meno vicina al punto critico della linea di lacuna (fig. 3).

[1] Guertler, loc. cit. 956.
[2] id. id. 963.
[3] id. id. 966.
[4] Vedi Ostwald, Lehrbuch der Allg. Ch. II_2, 880, e Eggink, Zeit. Phys. Ch. *64*, 451 (1908).

Le fig. 2 e 3 sono disegnate per il caso in cui la lacuna pre-

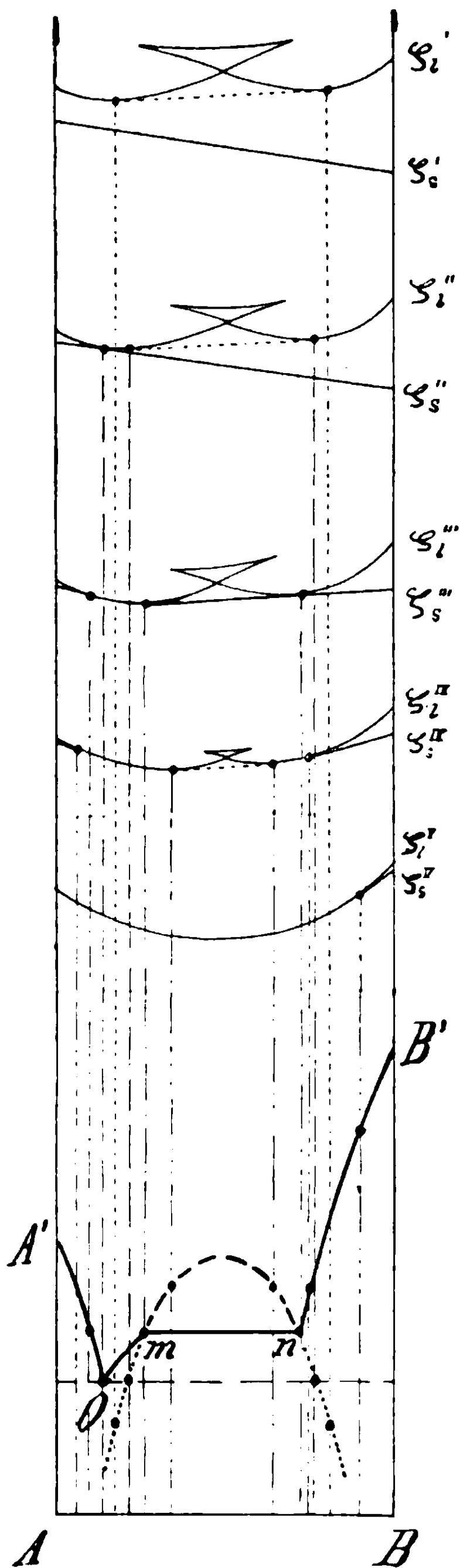



Fig. 2

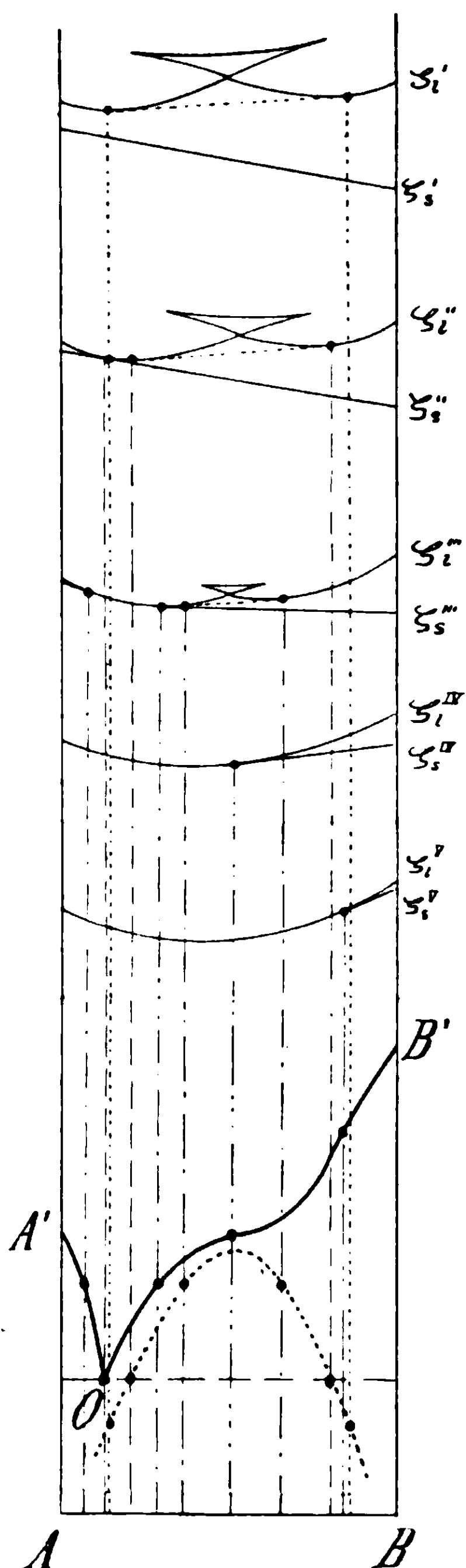



Fig. 3

senti un punto critico superiore. Le cose andrebbero nello stesso

modo se si trattasse di un punto critico inferiore, facendo naturalmente le necessarie modificazioni alle figure.

Una linea di lacuna labile con un punto critico superiore e la curva di fusione stabile al di sopra di essa, perfettamente corrispondenti entrambi al diagramma disegnato in fig. 3, sono state realizzate da Roozeboom nel caso di acqua e sale potassico della trinitro-ossifenilmetilnitrammina (1).

La fig. 2 vale per il diagramma parziale $Sb-Sb_2Se_3$: qui la curva di fusione taglia la linea di lacuna e nel diagramma compare l'orizzontale corrispondeute all'equilibrio invariante un solido-due liquidi-vapore. La fig. 3 invece può valere per il diagramma parziale Sb_2Se_3-Se quando si immagini che qui esista una lacuna di miscibilità, e che la curva di fusione sia tutta al disopra o al di sotto del punto critico della linea di lacuna.

Così il comportamento del sistema $Sb-Se$ sarebbe perfettamente confrontabile con quello del sistema $Sb-S$: in entrambi si avrebbe un sol composto, Sb_2Se_3 o Sb_2S_3, parzialmente miscibile allo stato liquido sia con Sb che con Se o S.

Quanto ai seleniuri di Chrétien, SbSe, Sb_4Se_5, Sb_3Se_4, essi non compaiono sulla curva di fusione e il microscopio neppure ne svela l'esistenza.

Ho voluto però ripetere le esperienze dell'autore francese per accertarmi, finchè possibile, della natura dei prodotti da lui ottenuti. A questo scopo ho riscaldato circa 10 gr. di Sb_2Se_3 in corrente di idrogeno, e, interrompendo l'operazione di tanto in tanto, ho esaminato al microscopio la struttura del prodotto che rimaneva nella navicella.

Partendo da un seleniuro con 49,47 di Se, dopo sei ore di riscaldamento in corrente di idrogeno, ho ottenuto un prodotto con 41.96 Se, e cioè all'incirca con la composizione dell'eutettico $Sb+Sb_2Se_3$: ho così esplorato tutto il ramo di curva di separazione primaria di Sb_2Se_3 dalla parte dell'antimonio. Interrompendo ogni ora l'operazione e osservando la struttura al microscopio ho potuto constatare che essa era sempre perfettamente identica a quella dei miscugli ot-

(1) Réc. des Travaux chimiq. des Pays Bas, 8. 257 (1889).

tenuti nelle esperienze di fusione, e cioè, a partire dal prodotto primitivo, la quantità di Sb_2Se_3 è andata successivamente diminuendo mentre cresceva quella dell'eutettico. Perciò SbSe e Sb_4Se_5, che, secondo Chrétien, si dovrebbero formare in queste condizioni, non esistono.

Durante la riduzione in corrente di idrogeno sublima un prodotto in forma di lunghi aghi molto belli. Chrétien non ne ha mai ottenuto più di qualche centigramma, non ne riporta l'analisi e assegna ad esso la formula Sb_3Se_4.

Io ho ripetuto due volte la preprarione di Chètien ottenendo una volta un prodotto con 44,20 e un'altra con 45,25 $^0/_0$ di Se. La formola di Chrètien richiede 46,77.

Questi valori analitici sembrerebbero perciò escludere anche l'esistenza di Sb_3Se_4: disgraziatamente però i sottili aghi del composto non si prestano ad un esame microscopico, e non è possibile quindi decidere con sicurezza in proposito.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

I fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari VI. - Casi limiti con lacuna di miscibilità allo stato liquido e allo stato solido.

Memoria di N. PARRAVANO.

Per completare la discussione sui fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari [1] occorre stabilire come debbono modificarsi i principii generali stabiliti in precedenza, quando le lacune di miscibilità vanno ad interessare i sistemi binari componenti.

Sono questi certamente i casi che è maggiormente probabile incontrare in pratica. Non mancano però indizi di sistemi in cui le lacune di miscibilità sia allo stato solido che allo stato liquido sono limitate nell'interno del triangolo delle concentrazioni e non interessano perciò

(1) N. Parravano e G. Sirovich. Gazz. Chimica it. *41* I, 417 454; 478-490; 569-621: 621-645 (1911): *42* I. 417-454 (1912).

i sistemi binari limiti. Così Treitschke e Tammann [1] studiando le leghe di Fe e Cr hanno trovato delle anomalie che hanno spiegato con la formazione di un composto X a velocità di formazione relavamente debole, il quale sarebbe miscibile in tutti i rapporti allo stato solido sia con Fe che con Cr: malgrado ciò, nel mezzo del triangolo Fe-Cr-X vi sarebbe un eutettico ternario, e quindi due curve eutettiche binarie Fe-X, Cr-X le quali non arriverebbero ad interessare i sistemi binari limiti rispettivi. Parimenti, mentre Fe e Cu sono miscibili in tutti i rapporti allo stato liquido, basta un'aggiunta di C per avere formazione di due strati liquidi [2]: anche qui perciò è possibile una lacuna di miscibilità allo stato liquido la quale non arriva fino al sistema binario limite.

Tuttavia, malgrado l'interesse notevole che hanno questi che io chiamo casi limiti per la maniera onde li immagino generati, non farò qui una discussione di tutti i possibili tipi di diagrammi, ma solo mi limiterò a mostrare a mezzo di alcuni esempi tipici come i principii svolti in precedenza, nella maniera più generale in cui essi potevano essere enunciati, possono essere utilizzati per lo studio di alcuni tipi di diagrammi di sistemi ternari con lacune di miscibilità allo stato liquido e allo stato solido. È perciò solo il metodo che mi limito ad indicare, e non faccio lo studio dettagliato degli innumerevoli casi possibili.

Bancroft [3] si è occupato di sistemi ternari con lacuna di miscibilità allo stato liquido, e una estesa trattazione dell'argomento si trova nella seconda parte del terzo volume degli Heterogene Gleichgewichte del Roozeboom pubblicata di recente da F. A. H. Schreinemakers [4]. Sia Bancroft che Schreinemakers non si occupano però della presenza di cristalli misti, dei quali invece è appunto tenuto conto in quel che segue.

Jänecke [5] invece ha considerato il caso della presenza di cristalli misti. Quest'autore però omette spesso ogni spiegazione nel testo

(1) Zeit. Anorg. Ch. *55*, 402 (1907).
(2) Bornemann - Die binären Metallegierungen-Metallurgie *6*. 331. (1909).
(3) J. Phys. Ch. *1*, 414, 647, 760 (1896); id. *3*, 217 (1899).
(4) Vieweg e Sohn, Braunschweig 1913.
(5) Zeit. Phys. Ch., *67*, 641 (1909).

e rimanda il lettore alle figure contenute nel suo lavoro, le quali non sempre sono esatte e possono perciò trarre in errore. Così nei casi di lacuna contemporanea allo stato solido e liquido la linea univariante di solido è disegnata (vedi fig. 43 e seguenti del citato lavoro) nell'interno della lacuna di solido, il che è impossibile. Inoltre egli non fa notare la differenza tra i cammini di solidificazione all'esterno della linea di lacuna liquida — quando la solidificazione non si compie attraverso a stati successivi di equilibrio — i quali sono reali, e quelli nell'interno della detta linea di lacuna, i quali sono ideali.

Vari altri difetti si potrebbero rilevare nella discussione di Jänecke, ma preferisco rimandare senz'altro il lettore a quel che segue.

Tipo 1.

In un sistema ternario si ha una lacuna di miscibilità allo stato liquido ed una allo stato solido, le quali interessano uno dei sistemi binari limiti.

In fig. 1 m ed n sono i due cristalli misti in cui si sdoppiano tutti i miscugli binari indicati da punti del segmento mn, e p e q sono i due liquidi in cui si scindono allo stato liquido i miscugli compresi fra p e q. Queste due coppie di punti sono punti coniugati rispettivamente della linea binodale di solido, e della linea binodale di liquido, e quindi le rette di coniugazione che congiungono i valori dei loro potenziali debbono essere comprese nel piano $\zeta(AB)$. Dai punti m' ed n' partono perciò i due rami della linea binodale di solido i quali vanno a raccordarsi nel punto limite h', e dai punti p' e q' i due rami della linea binodale di liquido i quali vanno a raccordarsi nel punto limite x'. Le due lacune di liquido e di solido vengono così ad essere tagliate dal piano $\zeta(AB)$: la parte di esse al di fuori del triangolo delle concentrazioni non ha nessun significato per quel che riguarda i fenomeni di solidificazione.

In questo piano $\zeta(AB)$, che contiene le rette di coniugazione dei due solidi e dei due liquidi in equilibrio, si trovano le curve $\zeta_l(AB)$ e $\zeta_s(AB)$ tracciatevi dalle intersezioni delle due superficie ζ_l e ζ_s con lo stesso piano.

Nel caso in cui le lacune di miscibilità allo stato liquido e allo stato solido non interessano i sistemi binari limiti, queste curve sono sempre concave verso l'alto; nel caso attuale invece sia la curva

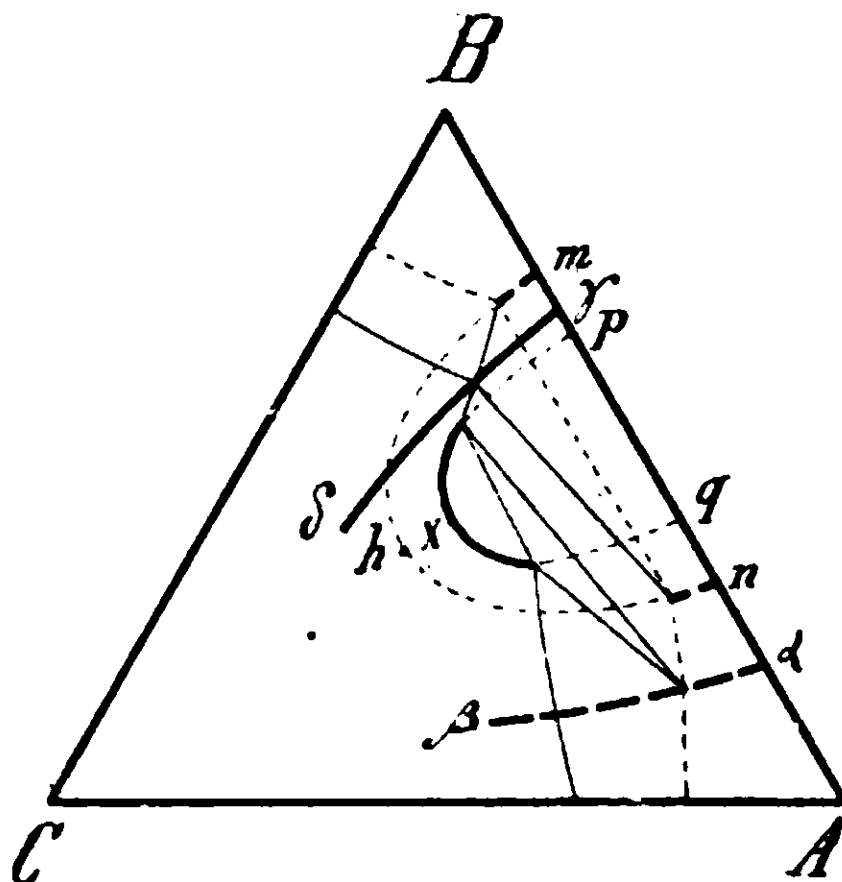



Fig. 1

$\zeta_s(AB)$ che l'altra $\zeta_l(AB)$ ammettono ognuna una tangente che la tocca in due punti, e cioè rispettivamente m' ed n', q' e p'.

Sui fenomeni che possono verificarsi sul lato AB non mi fermerò perchè, come già ho ricordato, di essi si è occupato Eggink [1]. Mostrerò invece qui come vengono modificate le considerazioni svolte in precedenza nei riguardi dell'andamento della solidificazione dei miscugli ternari.

Partiamo da una temperatura tanto bassa che non siano possibili altro che miscugli solidi; la superficie ζ_s giace allora tutta al di sotto della ζ_l e gli equilibri che si possono presentare non differiscono da quelli che si hanno con una unica lacuna di miscibilità allo stato solido.

Facendo crescere la temperatura, a un certo punto le due superficie si toccano; siccome si è supposto che C sia il componente

[1] Zeit. f. Phys. Ch. *64*, 449 (1908).

col punto di fusione più basso, se — come facciamo — si suppone pure che sia nei sistemi binari che nel ternario non compaiono minimi, il primo contatto fra le due superficie deve avvenire sulla ordinata per C.

Con successivo innalzamento di temperatura la superficie ζ_l passa al di sotto della ζ_s, con che si genera una fascia eterogenea. La linea di solido, che, unitamente a quella di liquido, limita tale faccia, va via via, col crescere della temperatura, avvicinandosi alla linea binodale di solido. Questa noi supporrèmo con van Laar (1) che attorni la linea binodale di liquido, la quale, a questa temperatura, individua solo equilibri instabili.

Allorchè la linea di solido va a toccare la linea binodale di solido, la superficie ζ_l deve andare a toccare la superficie binodale di solido. Il primo contatto fra le due linee può avvenire o nell'unico punto limite della linea binodale di solido che ora si ha, o in un altro punto qualsiasi. Per ora supponiamo che esso avvenga precisamente nell'unico punto limite.

Se si continua ad innalzare la temperatura si genera ora un triangolo di tre fasi, due solidi-un liquido, il quale volge il lato di solido al lato del triangolo delle concentrazioni a cui corrisponde il sistema binario con lacuna: i due vertici di solido descrivono la linea di lacuna di solido, ed il vertice di liquido descrive la linea di equilibrio univariante di liquido.

Nel mentre il triangolo due solidi-un liquido va descrivendo la linea di lacuna di solido e la linea di equilibrio univariante di liquido, siccome esiste una lacuna di miscibilità allo stato liquido, ad un certo punto la linea di liquido va a toccare la linea binodale di liquido in un punto che supponiamo sia l'unico punto limite che essa presenta.

Ricorderò che questo vuol dire che il piano che genera la superficie di regola, il quale nel suo movimento descrive le linee di solido e di liquido, viene a confondersi col piano limite della superficie di lacuna liquida.

Avvenuto il primo contatto tra linea di liquido e linea di lacuna liquida, per un successivo aumento di temperatura la super-

(1) Zeit. Phys. Ch. *64* 272 (1908).

ticie ζ_l si abbassa ancora più al di sotto della ζ_s, con che si genera un nuovo triangolo di tre fasi due liquidi-un solido.

In fig. 1 è disegnata la proiezione sul triangolo delle concentrazioni delle linee e superficie singolari nello spazio.

La linea *pxq* è la proiezione della linea binodale di liquido, di cui la parte segnata con tratto continuo rappresenta equilibri stabili, mentre l'altra tratteggiata rappresenta equilibri instabili. La linea *mhn* è la proiezione della linea binodale di solido di cui la parte segnata con tratto grosso è la parte stabile, e l'altra segnata con tratto sottile è la parte instabile. Sia nella proiezione della linea di liquido che in quella della linea di solido è compreso un segmento di retta che costituisce il lato di un triangolo che ha il terzo vertice rispettivamente sulla proiezione della linea di solido e su quella di liquido. I due triangoli sono l'uno il triangolo due solidi-un liquido, l'altro il triangolo due liquidi-un solido.

Questi due triangoli, col crescere della temperatura, vanno via via avvicinandosi al sistema binario con le lacune di miscibilità, finchè con un loro vertice od un loro lato vanno a toccare il lato del triangolo delle concentrazioni rappresentante il sistema binario in questione. In questo movimento, oltre la linea di lacuna di solido e la linea univariante di liquido, vengono descritte anche la linea di lacuna di liquido e la linea di equilibrio univariante di solido.

Circa il contatto dei due triangoli di tre fasi col lato che rappresenta il sistema binario con lacune, si è già visto come esso avviene per il triangolo due solidi — un liquido a proposito dei casi limiti di lacuna di miscibilità allo stato solido. Si è stabilito allora che, quando il triangolo di tre fasi si porta sul lato del triangolo delle concentrazioni, i due vertici di solido si debbono portare sul lato del triangolo delle concentrazioni contemporaneamente, perchè detto lato è anche linea di coniugazione, e che, nello stesso tempo, anche il vertice di liquido si deve portare sullo stesso lato del triangolo delle concentrazioni. Ora analogamente si può dire che, se il vertice di solido del triangolo due liquidi — un solido va a toccare il lato del triangolo delle concentrazioni suddetto, i vertici di liquido del triangolo di tre fasi debbono portarsi contemporaneamente sul lato del triangolo delle concentrazioni.

E questo si comprende facilmente pensando che il solido rappresentato dal vertice di solido, allorchè questo si porta sul lato del triangolo delle concentrazioni, è un solido binario, ed è l'ultima fase solida di possibile coesistenza con due liquidi, il che implica che detti due liquidi solidificando debbono separare entrambi lo stesso solido. Ora, siccome questo solido è di composizione binaria ed i due liquidi debbono pure essere di composizione binaria, giacchè la reazione che si compie è tale che uno di essi depone un solido binario e si trasforma nell'altro, la composizione delle tre fasi deve esser rappresentata da punti che sono per diritto, da punti cioè che sono sul lato del triangolo delle concentrazioni rappresentante il sistema binario con lacune di miscibilità.

Su questo lato, essendo esso una linea di coniugazione sulla quale si portano a coincidere i tre vertici dei due triangoli di tre fasi, debbono presentarsi i fenomeni che abbiamo visto manifestarsi sulle proiezioni delle generatrici della superficie di lacuna passanti per i massimi delle linee univarianti di solido e di liquido.

Con successivo innalzamento di temperatura, le linee di solido e di liquido vanno a scomparire nei vertici A e B.

Circa la posizione reciproca dei vertici dei triangoli di tre fasi, e la posizione che il vertice di liquido del triangolo due solidi — un liquido, e il vertice di solido del triangolo due liquidi — un solido possono assumere riguardo alle linee binodali di liquido e di solido non si ha che a ricordare quel che è stato esposto in precedenza.

I lati solido-solido e liquido-liquido dei due triangoli di tre fasi debbono essere sempre in opposizione, ed i triangoli si debbono volgere costantemente un lato di corrispondenza solido - liquido.

Inoltre, siccome il piano tangente alla superficie binodale di solido tocca la superficie ζ_1 o in un punto esterno o in un punto interno alla linea binodale — nel quale ultimo caso deve toccarla lungo tutta una generatrice, — e lo stesso fa il piano tangente alla superficie binodale di liquido rispetto alla superficie ζ_2, il vertice di liquido del triangolo due solidi - un liquido deve essere sempre esterno alla linea binodale di liquido, e il vertice di solido del triangolo due liquidi - un solido deve essere sempre esterno alla linea binodale di solido. Perciò la linea univariante di liquido deve essere

sempre esterna alla linea di lacuna liquida, e la linea univariante di solido alla linea di lacuna solida; inoltre la linea univariante di liquido deve esser sempre da uno stesso lato della linea di lacuna di liquido, e precisamente dalla parte della linea di lacuna — rispetto al punto limite della linea binodale — dove trovasi il punto coniugato di liquido del punto della linea di solido con cui questa va a toccare la linea binodale di solido, e la linea univariante di solido sempre dallo stesso lato della linea di lacuna di solido, e dalla parte di questa dove si trova il punto coniugato di solido del punto della linea di liquido, con cui questa va a toccare il punto limite della linea binodale di liquido.

Per quel che riguarda i fenomeni riferentisi alla presenza della lacuna di solido vale anche qui quel che si è detto trattando del tipo I dei casi limiti con lacuna di miscibilità allo stato solido [1].

Nei sistema binario AB si può quindi presentare o un eutettico o un punto di trasformazione, e nel caso in questione il punto di trasformaziane si può solo presentare verso A, inquantochè, perchè esso possa presentarsi, deve essersi formata dapprima nel sistema AB una corrispondenza solido-liquido, la quale può solo originarsi verso A. Infatti, essendo A il componente a punto di fusione più basso del sistema binario, fra la linea di solido e quella di liquido deve avere avuto luogo in A il contatto cui precedentemente ho accennato.

Dai punti invarianti di solido e di liquido del sistema binario, chiamando così rispettivamente quelli che rappresentano le temperatura di equilibrio di un liquido con due solidi e di un solido con due liquidi, discendono, verso l'interno del prisma temperature-concentrazioni, e fino al loro termine, le linee univarianti di liquido e di solido del sistema ternario.

Dell'andamento della solidificazione nei miscugli appartenenti ai diversi campi di stato non parlerò singolarmente, rimandando alla discussione generale che è stata fatta in precedenza sull'argomento.

Ricorderò solo che possono aversi tre casi:

a) dalla massa fusa omogenea si separa un cristallo misto omogeneo. Il comportamento di questi miscugli è stato studiato da Schreinemakers.

[1] Gazz. Chim. *41*, I, 641 (1911).

b) dalla massa fusa omogenea si separano due cristalli misti distinti.

c) dalla massa fusa costituita di due liquidi distinti si separa un cristallo misto omogeneo.

Il comportamento dei miscugli di tipo *b)* e *c)* è stato studiato in precedenza da me e Sirovich [1].

In fig. 2 riporto i cammini di solidificazione nell'ipotesi che nel caso trattato si presenti un eutettico nel sistema AB verso A, e che lungo la linea di equilibrio univariante la quale parte da detto eutettico, la tangente alla linea stessa cada costantemente nel segmento compreso fra i vertici di solido coniugati del vertice di liquido del triangolo due solidi - un liquido rappresentato qnest'ultimo dal punto per il quale viene tirata la tangente alla curva.

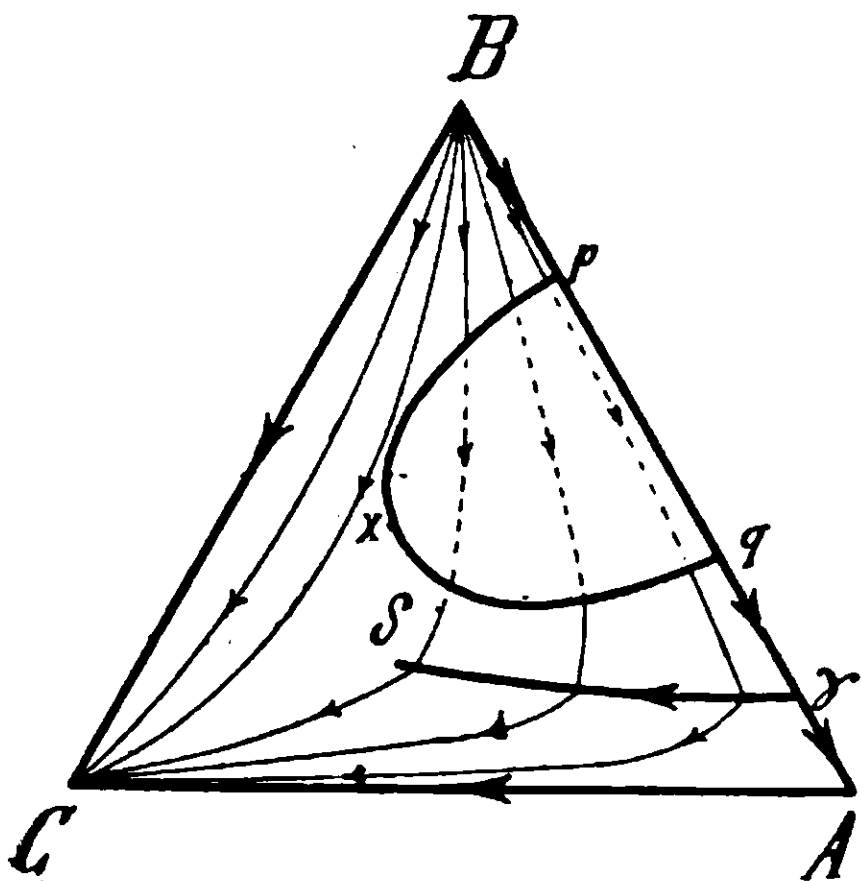



FIG. 2

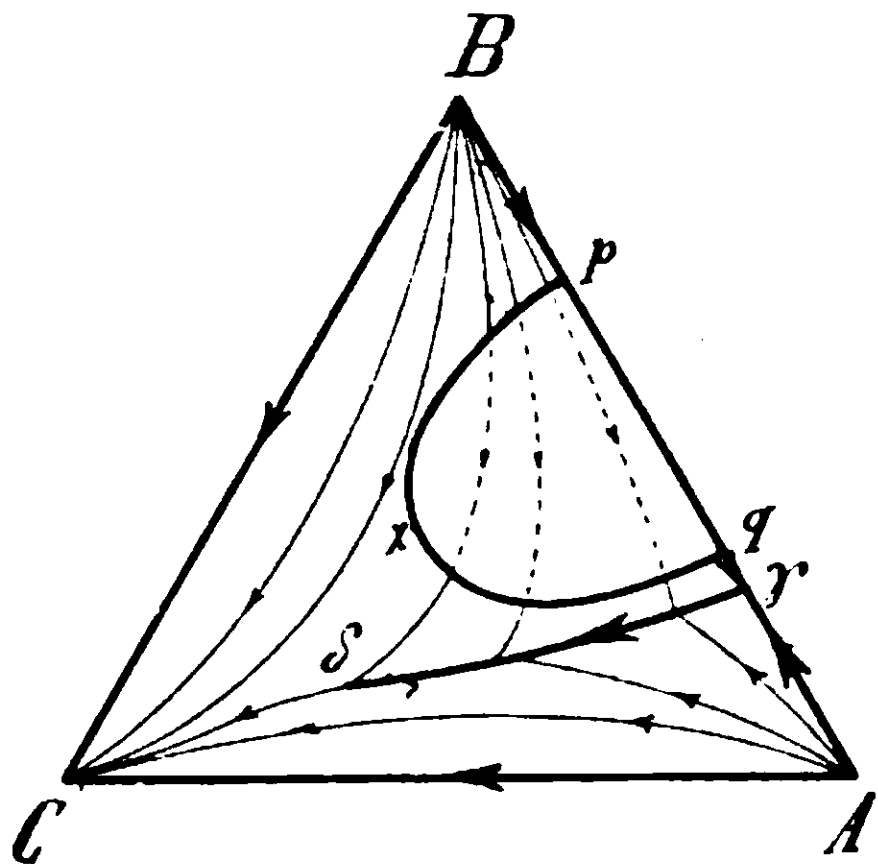



FIG. 3

In tig. 3 sono riportati invece i cammini di solidificazione nella ipotesi che nel sistema AB verso A si abbia un punto di trasformazione, e la linea di equilibrio univariante ammetta in ogni suo punto la tangente cadente all'esterno del segmento limitato dai vertici di solido del triangolo due solidi - un liquido.

Finora si è supposto che i due triangoli due solidi - un liquido e due liquidi — un solido conservino una individualità distinta dal mo-

(1) Gaz. Chim. *41* I, 288 (1911): id. id. *42* I, 417 (1912).

mento in cui compaiono a quello in cui spariscono, in maniera che sia la curva di equilibrio univariante di solido che quella di liquido decorrano con continuità dall'uno all'altro loro estremo.

Può però darsi il caso che i due triangoli di tre fasi vadano a una certa temperatura a coincidere e a formare un quadrilatero su cui sono in equilibrio due solidi e due liquidi. La proiezione delle linee e superficie singolari dello spazio sul triangolo delle concentrazioni è in questo caso indicata in fig. 4.

Siccome i triangoli generatori del quadrilatero col crescere della temperatura si sdoppiano in due nuovi triangoli secondo la diago-

Fig. 4

nale in cui non sono venuti a coincidere, ne viene che le linee di equilibrio univariante di liquido e di equilibrio univariante di solido, dopo la reazione in corrispondenza dell'equilibrio invariante, si scambiano di posizione rispetto alle linee di lacuna.

Sul modo di procedere della solidificazione dei diversi miscugli in questo caso rimando a quel che si è detto altra volta sullo stesso argomento.

***

Se il primo contatto della linea di solido con la linea binodale di solido e della linea di liquido con la linea binodale di liquido non

avviene nei punto limite delle rispettive linee binodali, invece di un solo triangolo due solidi-un liquido se ne presentano due, come pure si presentano due triangoli due liquidi-un solido. Allora i triangoli analoghi, per innalzamento di temperatura, vanno sempre più allontanandosi fra loro, finchè il triangolo due solidi-un liquido, e quello due liquidi-un solido, che nel loro cammino si portano rispettivamente verso il punto limite della linea binodale di solido e della linea binodale di liquido, vanno a scomparire allorchè i vertici di corrispondenza solido-solido e quelli di corrispondenza liquido-liquido si portano a coincidere nei punti limiti delle linee binodali.

L'altro triangolo due solidi-un liquido, e l'altro due liquidi-un solido vanno successivamente avvicinandosi al lato del triangolo delle concentrazioni rappresentante il sistema binario con lacuna di miscibilità, fino a scomparire riducendosi ad una retta, allorchè si portano sul lato stesso del triangolo.

Anche qui nel sistema binario con lacune di miscibilità può aversi un punto eutettico o un punto di trasformazione. Le curve di equilibrio univariante di liquido e di solido ora però presentano un minimo, nei pressi del quale, almeno, la tangente alla proiezione della curva di equilibrio univariante di solido deve essere esterna al lato di corrispondenza solido-solido del triangolo di tre fasi che ha per vertice di liquido il punto per il quale la tangente stessa viene condotta.

Da ciò deriva che se nel sistema binario con lacune di miscibilità si ha un eutettico, la tangente stessa deve portarsi dall'esterno del lato di corrispondenza solido-solido, dove trovasi nei pressi del minimo, all'interno del detto lato almeno nelle vicinanze del sistema binario in questione.

***

Fin qui si è implicitamente escluso il caso in cui il primo contatto della superficie ζ_1 con la superficie binodale di solido possa avvenire sulla generatrice di questa compresa nella faccia del prisma concentrazione-potenziale la quale rappresenta il sistema binario con lacune di miscibilità.

Se si ammette invece che questo primo contatto avvenga preci-

samente sulla detta generatrice, allora il minimo della linea univariante di solido deve trovarsi proprio nel punto invariante del sistema binario, il quale avrà perciò un punto di trasformazione.

In questo caso il primo contatto della linea di solido con la linea binodale di solido deve avvenire sul lato del triangolo delle concentrazioni che rappresenta il sistema binario con lacune di miscibilità. Se si suppone che anche il primo contatto della linea di liquido con la linea binodale di liquido avvenga sul detto lato, pure la linea univariante di liquido presenterà un minimo che sarà un punto invariante del sistema binario ove trovansi in equilibrio due liquidi con un solido.

Le dette linee univarianti vanno innalzandosi dai punti invarianti del sistema binario verso l'interno del prisma concentrazioni-temperature fino al loro termine, se prima non avviene un altro contatto fra le linee di liquido e di solido e le rispettive linee binodali, e fino ad un massimo se questo secondo contatto si verifica.

***

Se il primo contatto della superficie ζ_1, anzichè in un punto della superficie ζ_1 al di fuori della zona compresa dentro la linea binodale, avviene in questa zona, allora si sa che la linea univariante di solido presenta un minimo, dove, il liquido che vi perviene, deposita effettivamente due solidi; e se questo primo contatto avviene sulla generatrice compresa nella faccia del prisma rappresentante il sistema binario con lacune di miscibilità, allora questo presenta un eutettico.

Tipo 2.

In un sistema ternario due dei sistemi binari componenti presentano una lacuna di miscibilità allo stato liquido e una allo stato solido, e il terzo presenta una serie continua di cristalli misti.

Questo tipo può presentarsi in due modi ben distinti: o si hanno due coppie di lacune di miscibilità composte ognuna di una lacuna allo stato solido e di una allo stato liquido, ciascuna delle quali coppie va ad interessare uno dei sistemi binari con lacune, oppure

si ha una sola coppia di lacune composta di una allo stato solido e di una allo stato liquido, e questa sola coppia interessa entrambi i sistemi binari componenti con lacune di miscibilità.

Nel primo caso non si ha che a ripetere per ciascuna delle coppie di lacune quanto si è detto parlando del tipo 1. Del secondo discuto qui brevemente.

I lati del triangolo delle concentrazioni rappresentanti i sistemi binari con lacuna di miscibilità vengono quì ad essere anche rette di coniugazione delle lacune di miscibilità allo stato solido e allo stato liquido del sistema ternario.

Dette lacune di miscibilità assumono allora l'aspetto segnato in fig. 5, se si suppone che i due sistemi binari con lacune siano il sistema B A ed il sistema B C.

Se, ammettendo la possibilità di un minimo, si esclude che il primo contatto avvenga per l'ordinata per C, e si suppone che esso si verifichi fra le superficie ζ al di fuori della zona della superficie ζ_s compresa dentro la linea binodale di solido, il primo contatto della linea di solido con la linea binodale di solido deve avvenire o in un punto di dette linee interno del triangolo delle concentrazioni o in un punto dei lati rappresentanti i sistemi binari con lacune di miscibilità.

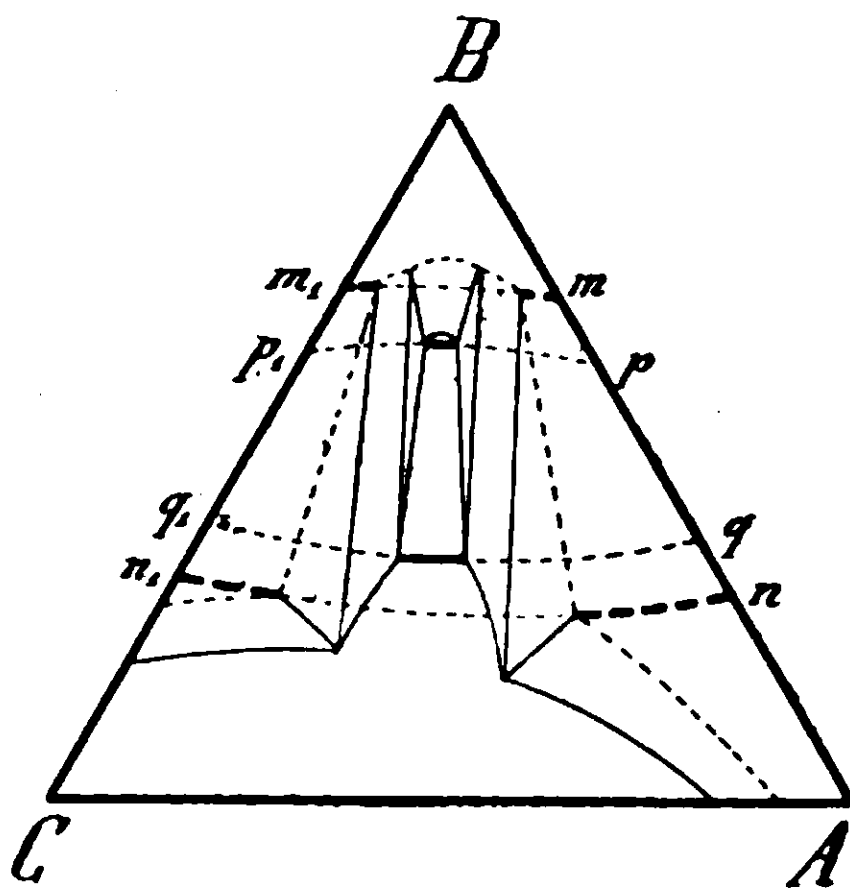



Fig. 5

Se il primo contatto ha luogo in un punto interno del triangolo delle concentrazioni, con innalzamento di temperatura vengono in

seguito a rigenerarsi due triangoli due solidi — un liquido che, volgendosi fra loro il vertice di liquido, vanno ora ad avvicinarsi ognuno ad uno dei lati del triangolo delle concentrazioni con lacune di miscibilità.

Quando però la linea di liquido e la linea binodale di liquido si vanno a toccare, per innalzamento di temperatura si vengono a generare altri due triangoli di tre fasi, due liquidi — uno solido.

Anche questi triangoli si vanno via via avvicinando ciascuno ad uno dei lati del triangolo delle concentrazioni rappresentante uno dei sistemi binari con lacune di miscibilità. Su ciascuno di questi lati viene quindi a portarsi e a scomparire ivi un triangolo due solidi-un liquido prima, e uno due liquidi-un solido dopo.

Le linee di equilibrio univariante di solido e di liquido debbono perciò presentare nel loro incontro con questi lati e per ognuno di essi un massimo di temperatura.

I liquidi che pervengono sul punto di massimo della linea univariante di solido debbono dar luogo o a trasformazione o a deposito effettivo di due solidi.

Sia la curva di equilibrio univariante di solido, che quella di liquido presentano inoltre un punto di minimo corrispondente alle temperature alle quali avviene il primo contatto rispettivamente fra la linea di solido e la linea binodale di solido, e fra la linea di liquido e la linea binodale di liquido.

Siccome nel punto di minimo della linea di equilibrio univariante di solido che qui si presenta devesi avere trasformazione e non deposito effettivo, per le ragioni più volte indicate, se uno o entrambi i sistemi binari con lacune di miscibilità presentano un eutettico, la tangente alla curva di equilibrio univariante di solido che nei pressi del minimo deve essere all'esterno dei triangoli due solidi-un liquido, nelle vicinanze dell'eutettico deve invece venire a cadere nell'interno del lato di solido, e quindi del segmento limitato dai punti rappresentanti le composizioni dei cristalli misti binari in equilibrio.

* * *

Se il primo contatto delle superficie ζ ha luogo nell'interno della zona compresa nella linea binodale di solido, allora vengono dap-

prima a generarsi due triangoli due solidi-un liquido, i quali volgono il lato di solido ai lati del triangolo delle concentrazioni che rappresentano i sistemi binari con lacune di miscibilità, e poi, quando la linea di liquido è andata a toccare la linea binodale di liquido, prendono origine due triangoli due liquidi-un solido, i quali — allo stesso modo degli altri — per innalzamento di temperatura vanno ad avvicinarsi ai detti lati del triangolo delle concentrazioni, e, come quelli, vanno a scomparire ivi.

Anche qui nei sistemi binari limiti con lacuna di miscibilità può presentarsi un eutettico ed un punto di trasformazione.

Questo caso però differisce dal precedente, perchè i liquidi che pervengono nel punto di minimo della linea univariante di liquido-minimo che anche qui si presenta, debbono dar luogo ad effettivo deposito di due solidi.

***

Se si suppone che il primo contatto fra le superficie ζ avvenga in uno dei piani del prisma concentrazione potenziale che rappresenta uno dei sistemi binari con lacuna di miscibilità, allora può darsi che tale primo contatto o avvenga nella zona della superficie ζ_s non compresa entro la linea binodale di solido, o nella zona interna ad essa. Nel primo caso il sistema binario in cui ha luogo questo primo contatto presenta un punto di trasformazione, nel secondo un eutettico.

Dopo il primo contatto, elevando la temperatura, si ha un triangolo due solidi — un liquido, e, se si suppone che anche il primo contatto della linea di liquido con la linea binodale di liquido avvenga sul lato del triangolo delle concentrazioni rappresentante il sistema binario in questione, allora si origina pure un triangolo due liquidi-un solido, il quale, allo stesso modo del primo, va via via avvicinandosi al lato del triangolo delle concentrazioni che rappresenta l'altro sistema binario con lacune di miscibilità, e, come esso, va ivi infine a scomparire.

Il triangolo due solidi-un liquido può però dar luogo in questo sistema binario o ad un punto di trasformazione, o ad un punto eutettico.

Le curve di equilibrio univariante scendono ora con continuità dall'uno all'altro dei due sistemi binari con lacune di miscibilità.

***

Un altro caso può darsi in questo tipo, ed esso si manifesta quando, dopo un primo contatto delle superficie ζ in uno dei sistemi binari con lacuna, se ne ha un secondo nell'altro dei sistemi binari suddetti, e dopo un primo contatto della linea di liquido con la linea binodale di liquido nel primo dei sistemi binari limiti se ne ha un secondo nel secondo.

In questo caso, come è facile prevedere, le linee univarianti di liquido e di solido saliranno dai punti invarianti dei sistemi binari con lacune fino ad un massimo.

Tipo 3.

In un sistema ternario uno dei sistemi binari componenti non presenta cristalli misti ed ha una lacuna di miscibilità allo stato liquido, gli altri due formano una serie continua di cristalli misti.

I fenomeni che in questo tipo si possono presentare si deducono da quel che si è detto trattando dei tipo 1, quando si immagini nella fig. 1 che il punto n si porti in A e il punto m in B, con che si viene a supporre che la lacuna di miscibilità allo stato solido si estenda sino ad occupare l'intero campo delle concentrazioni del sistema binario AB.

È da notare in questo caso che, siccome la linea univariante di solido deve trovarsi sempre all'esterno della linea di lacuna di solido, e il punto n va a cadere in A, da A, come caso limite, deve prendere anche origine la linea univariante di solido.

In questo caso è evidente che il vertice di liquido del triangolo di tre fasi deve sempre trovarsi fra i punti che determinano il segmento individuante la lacuna di miscibilità del sistema binario, e quindi deve qui aversi sempre un eutettico.

TIPO 4.

In un sistema ternario, due dei sistemi binari non formano cristalli misti ed hanno una lacuna di miscibilità allo stato liquido, il terzo sistema binario non ha lacuna di miscibilità nè allo stato solido nè allo stato liquido.

Questo tipo, analogamente a quel che si è detto trattando del tipo 2, può originarsi quando si presentano due coppie di lacuna di miscibilità nelle quali la lacuna allo stato solido sia così estesa da giungere fino ai componenti, oppure può prendere origine dal tipo 2 quando si presenta una sola coppia di lacune di miscibilità che va ad interessare entrambi i sistemi binari, e la lacuna di miscibilità allo stato solido è così estesa da giungere fino ai componenti.

In questo caso, della parte convessa della superficie ζ_s nulla rimane, e al di sopra del triangolo delle concentrazioni si estende completamente la superficie binodale di solido.

Questo caso si ha quando si immagini nella fig. 5 che il punto n si porti in A, il puuto n_1 in C, ed i punti m ed m_1 entrambi in B. La linea nn_1 viene così a coincidere coi lato AC, e la linea mm_1 si riduce al punto B.

Anche in questo caso i fenomeni che si possono presentare si deducono senz'altro da quanto ho detto per il caso analogo del tipo 2. Solo è da notare che la linea univariante di solido, la quale deve essere esterna alla linea di lacuna di solido, deve ora, al limite, o ridursi al punto B o coincidere anche essa col lato AC.

Da ciò deriva che, o è il solo componente B che trovasi costantemente in equilibrio con i due liquidi di possibile coesistenza, o è un cristallo misto binario della serie AC che va successivamente trovandosi in equilibrio con i due liquidi stessi.

Si può decidere se è l'uno o l'altro caso, osservando la posizione della linea univariante di liquido rispetto alla linea di lacuna di liquido, e cioè, o la linea univariante di liquido è compresa nel campo ACn_1nA, ed allora la linea univariante di solido si è ridotta all'unico punto B, o la linea univariante di liquido è compresa nel

campo Bmm_1B, ed allora la linea univariante di solido è andata a coincidere col lato AC.

Ciò perchè la linea univariante di liquido deve trovarsi rispetto alla linea di lacuna di liquido dalla parte opposta a quella a cui la linea univariante di solido deve trovarsi rispetto alla linea di lacuna di solido.

Per quel che ha stabilito Schreinemakers, la linea univariante di liquido o scende con continuità dall'uno all'altro dei sistemi binari senza cristalli misti, oppure può presentare un minimo od un massimo.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Sul prodotto di condensazione del piperonalio con l'uretano etilico.

Nota I. di G BIANCHI.

PARTE PRIMA CHIMICA.

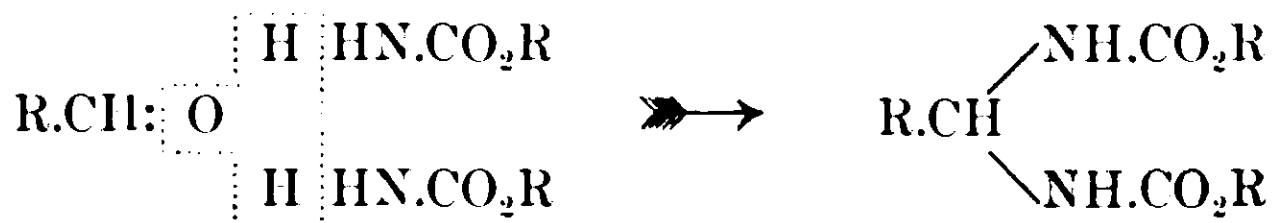
È noto principalmente in seguito alle ricerche estese e sistematiche di C. Bischoff [1] e di altri [2] che le aldeidi tanto grasse quanto aromatiche si condensano facilmente con gli uretani dando luogo, in presenza per lo più di acido cloridrico o anche di altri agenti condensanti come l'etilato sodico [3], per eliminazione di una

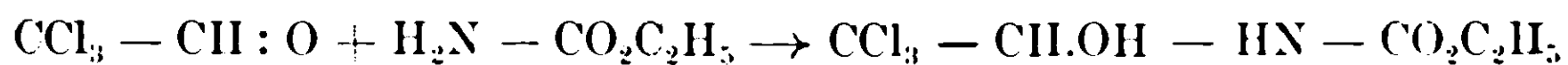
(1) C. Bischoff-Berichte di Berlino V. 82. — VII, 630. - VII, 1078. — C. Bischoff s'inoltrò or son molti anni in questo ordine di ricerche, dopo aver riconosciuta la natura e determinata la costituzione di un composto pentenario assai complicato: $C_8\ H_{14}\ Cl_2\ N_2\ O_4 = C\ H\ Cl_2 - CH \begin{cases} N\ H{-}CO_2\ C_2\ H_5 \\ N\ H{-}CO_2\ C_2\ H_5 \end{cases}$; p. f. 120°-122°, ottenuto per la prima volta in date condizioni da Stenhouse (Liebig's Annalen — *33*, 92) per l'azione del cloro sull'acido cianidrico in soluzione alcoolica.

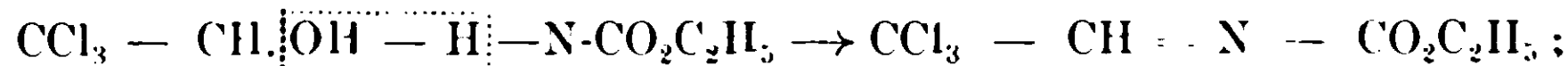
(2) M. Nencki — Berichte VII, 160. — W. Schmidt — J. pr. [2], *24*, 120. — F. Lehmann-Berichte XXXIV, 370.

(3) A. Hautzsch-Berichte XXVII, 1250.

molecola di acqua tra una molecola di aldeide e due di uretane, alla formazione di composti del tipo: $R.C\,H \begin{matrix} / NH.CO_2R \\ \backslash NH.CO_2R \end{matrix}$ come appare dallo schema:

$$R.CH: \begin{matrix} H & HN.CO_2R \\ O & \\ H & HN.CO_2R \end{matrix} \longrightarrow R.CH \begin{matrix} / NH.CO_2R \\ \backslash NH.CO_2R \end{matrix}$$

A tale generale comportamento è sembrato per molto tempo facessero eccezione alcune aldeidi tipo cloralio ([1]) che avrebbero invece dato con gli uretani esclusivamente composti di addizione molecola a molecola:

$$CCl_3 - CH : O + H_2N - CO_2C_2H_5 \rightarrow CCl_3 - CH.OH - HN - CO_2C_2H_5$$

dai quali si sarebbe potuto ancora secondo Moscheles ([2]), per eliminazione di una molecola di acqua in condizioni speciali, ottenere con le ammidi composti perfettamente analoghi alle «basi di Schiff» del tipo: $CCl_3 - CH = N - CO_2C_2H_5$, in vista di ottenere i quali sia pure intermediariamente anche con le altre aldeidi, con scopi tuttavia ugualmente raggiunti ([3]), ho a suo tempo lavorato piuttosto a lungo ma invano, precisamente come è capitato già, per altre ragioni, anche ad A. Hantzsch ([4]). Ricerche recenti peraltro ([5]), mentre avrebbero dimostrato che i risultati di Moscheles (loc. cit.) sono errati in quanto l'anidrizzazione dei composti di addizione integrale di Bischoff (loc. cit.) del tipo: $CCl_3 - CH.OH - HN - CO_2C_2H_5$ non avverrebbe per eliminazione di una molecola di acqua da una molecola di composto:

$$CCl_3 - CH.\boxed{OH - H}-N-CO_2C_2H_5 \rightarrow CCl_3 - CH = N - CO_2C_2H_5 ;$$

([1]) C. Bischoff-Berichte VII, 631.

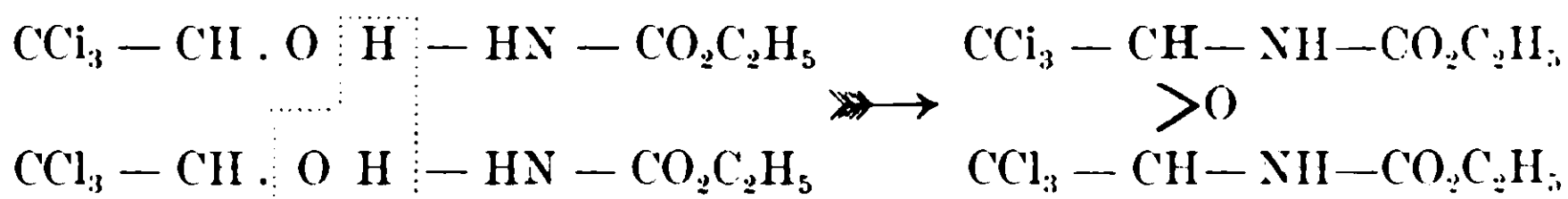
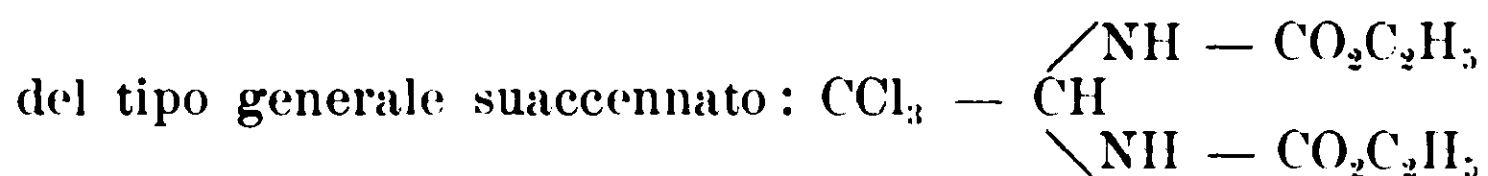
([2]) Moscheles — Berichte XXIV, 1803.

([3]) Gazz. Chim. It. XLI, II, 83. — XLII, I, 499. — XLII, II, 496.

([4]) A. Hantzsch — Berichte XXVII, 1248.

([5]) F. Feist — Berichte XXXXV, 945 (1912). Vedi pure: R. Schiff e N. Tarugi. — «Nuove ricerche intorno ai derivati azotati del cloral» — Processi verbali della «Società toscana di Scienze Naturali» 21 febbraio 1894. — N. Tarugi — Rendiconti della Soc. Chim. italiana, serie II, voi. IV fasc. XI, p. 302.

ma sibbene per eliminazione di una molecola di acqua da due molecole di composto:

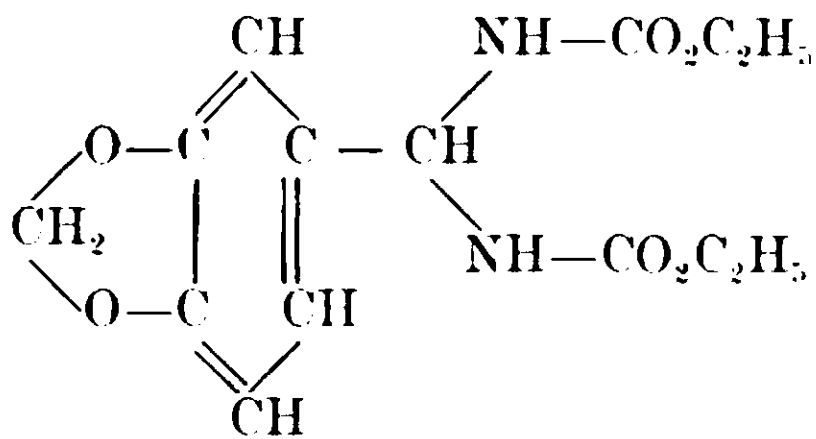
$$\begin{array}{lcl} CCl_3 - CH.O\,H - HN - CO_2C_2H_5 & & CCl_3 - CH - NH - CO_2C_2H_5 \\ & \longrightarrow & \quad >O \\ CCl_3 - CH.\,O\,H - HN - CO_2C_2H_5 & & CCl_3 - CH - NH - CO_2C_2H_5 \end{array}$$

avrebbero altresì d'altro canto dimostrata la possibilità di ottenere anche col cloralio (1) dei composti di condensazione con gli uretani del tipo generale suaccennato: $CCl_3 - CH\begin{cases} NH - CO_2C_2H_5 \\ NH - CO_2C_2H_5 \end{cases}$

Comunque nella letteratura chimica, come ho mostrato a tal proposito assai ricca, sebbene in parte invecchiata o contradittoria, si trovano descritti numerosi, direi quasi tutti i possibili prodotti di condensazione tra le più comuni aldeidi grasse e aromatiche e svariati uretani, ma non figurano invece, per quanto mi consta e per quanto diligenti possano essere state le mie ricerche bibliografiche, i prodotti di condensazione con gli uretani di un'aldeide aromatica molto alla mano: il piperonalio (2). Onde non per colmare poco proficuamente una lacuna insignificante o per ricercare un'eccezione pure di un qualche interesse teorico, ma soprattutto perchè dal punto di vista farmacologico non era affatto fuor di luogo, tenuto conto dell'azione fisiologica e degli usi terapeutici sì del piperonalio che dell'uretane etilico, pensare che il relativo prodotto di condensazione potesse eventualmente possedere notevoli proprietà medicamentose, ho voluto in proposito instituire delle esperienze l'esposizione delle quali forma l'oggetto di questa prima mia breve comunicazione di carattere puramente chimico. Dati poi i risultati positivi di alcune mie esperienze già fatte sui conigli, in una seconda prossima nota d'indole farmacologica, riferirò intorno all'azione fisiologica e ai possibili usi terapeutici di questo nuovo medicamento sintetico da me per ora denominato « piperonalbisuretane ».

(1) O. Diels e C. Seib — Berichte XXXXII. 4067 (1909).

(2) Anche della vanillina non si trovano registrati nella letteratura i relativi prodotti di condensazione con gli uretani.

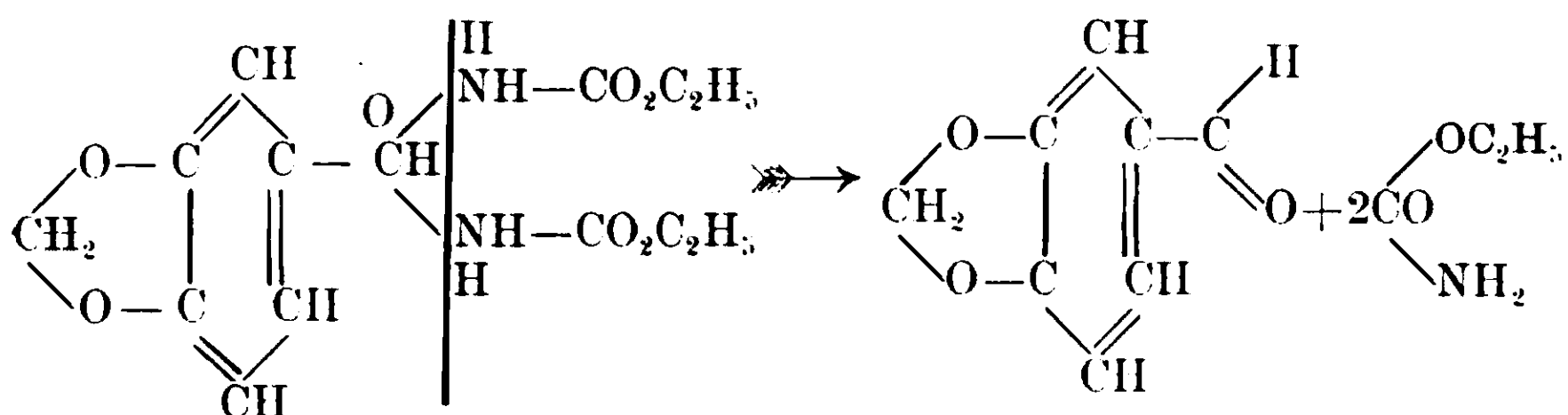
Dati sperimentali

Piperonalbisuretane : $C_{15}H_{18}O_6N_2$; p. t. 177°-178°.

```
              CH        NH—CO2C2H5
             //\\      /
        /O—C    C — CH
       /            \
    CH2   |    ||     NH—CO2C2H5
       \O—C    CH
            \\ /
             CH
```

La preparazione di questo prodotto si compie nel miglior modo e con rendimento pressochè teorico nelle seguenti condizioni stabilite per via di numerose prove ed esperienze preliminari.

Si mescolano intimamente in una cassula di porcellana gr. 15 di piperonalio (1 mol.) con gr. 17,8 di uretane etilico (2 mol.) polverizzati con cura. Si pone quindi la cassula a bagnomaria, ed alla miscela, dopo qualche minuto fusa in liquido perfettamente omogeneo, si aggiungono cmc. 2 di acido cloridrico concentrato (d. 1,189) agitando bene con una bacchettina di vetro. Continuando ad agitare sul bagnomaria per meglio scacciare il vapor d'acqua e l'acido cloridrico, dopo una mezz'ora la massa comincia alla superficie a rapprendersi in pellicola e in capo a un'oretta circa, non sviluppandosi più alcun vapore ed essendo scomparso l'odore pungente dell'acido cloridrico, si solidifica quasi del tutto in blocco cristallino. Si toglie allora la cassula dal bagnomaria e si lascia a sè in riposo per qualche ora e meglio ancora per un giorno circa. Il rendimento in tal prodotto grezzo è pressochè il teorico (98 %). La sostanza così di fresco preparata e ben triturata in mortaio si può purificare assai facilmente per cristallizzazione dal benzolo o dall'alcool ordinario a 95°, solventi nei quali essa si scioglie discretamente a caldo e dai quali per raffreddamento si depone in aghetti che separati per filtrazione alla pompa e abbondante lavaggio, ben spremuti al torchio e asciugati all'aria, fondono a 177°-178°. Anche da molta acqua bollente la sostanza cristallizza per raffreddamento in aghetti bianchi, fusibili, quando sieno perfettamente asciutti a 178° e raggruppati in massa omogenea fioccosa, soffice come il cotone idrofilo, morbidissima quasi untuosa al tatto, di odore leggerissimo e grato, di sapore, stante la sua scarsa solubilità, debolmente amarognolo, amaro addirittura in soluzione alcoolica. Del resto oltre

che nei solventi ricordati la sostanza è solubilissima in cloroformio e acetone, poco solubile anche a caldo nell' etere etilico e nel solfuro di carbonio, pochissimo e difficilmente neil' etere di petrolio e nella ligroina (p. e. 70°-110°). Da tutti questi solventi per raffreddamento cristallizza in aghi. Di carattere chimico neutro è assai stabile e non si scioglie a freddo nel carbonato sodico e neil' acido cloridrico diluiti. Gli alcali relativamente assai concentrati e gli acidi anco molto diluiti ([1]) peraltro a caldo, come si è potuto con facilità sperimentalmente constatare, la idrolizzano rapidamente in piperonalio e uretane:

```
         CH              | H                                CH        H
        //  \         O  / NH—CO2C2H5                     //  \      /          OC2H5
   O— C      C — CH      |                          O—C      C—C              /
  /    |     ||      \   | NH—CO2C2H5     ——>      /   |     ||    \\O + 2CO
CH2    |     ||          | H                     CH2   |     ||              \
  \O— C      CH          |                         \O—C      CH               NH2
        \\  /            |                              \\  /
         CH                                              CH
```

Negli acidi solforico, cloridrico e nitrico concentrati si discioglie a freddo con debole colorazione giallognola persistente: a caldo con l'acido sofforico imbrunisce rapidamente per carbonizzazione e con l'acido nitrico reagisce con violenza e sviluppo di vapori nitrosi. Riscaldata cautamente alla pressione ordinaria in una piccola storta al di sopra del suo punto di fusione, sviluppa gas e non è capace di distillare indecomposta ([2]).

Asciugata accuratamente in una stufa ad aria, alla temperatura di 90° circa, sino a costanza di peso, diede poi all'analisi i risultati seguenti:

([1]) Cou esperienze che saranno forse descritte nella futura seconda nota farmacologica, si è potuto constatare che basta un' acidità cloridrica del 1.88 °/₀₀, che è a un di presso quella del succo gastrico, per idrolizzare in forte misura in 18 ore in un termostato alla temperatura di 40°, gr. 1 di piperonalbisuretane sospeso e in piccolissima parte disciolto in cmc. 50 di acido cloridrico del titolo detto del 1,88 °/₀₀.

([2]) In tali condizioni si può tuttavia raccogliere uno scarso distillato che per raffreddamento, col tempo, si rapprende in una poltiglia mezzo oleosa e mezzo cristallina, da cui sembra possa ricavarsi cou facilità un composto altofondente, probabilmente mescolato con altri, che io non sono, per le esigue quantità ottenute, riuscito per ora a isolare e identificare.

I. Gr. 0,2382 di sostanza fornirono gr. 0,4718 di CO_2 e gr. 0,1288 di H_2O.

II. Gr. 0,752 di sostanza col metodo di Jodlbauer [1] richiesero infine per la saturazione dell'ammoniaca distillata cmc. 4,7 di H_2SO_4 normale.

Onde su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per il piperonalbisuretano $C_{14}H_{18}O_6N_2$
Carbonio	54,01	—	54,19
Idrogeno	6	—	5,80
Azoto	—	8,75	9,03

Determinazione del peso molecolare col metodo ebullioscopico di W. Landsberger [2].

Gr. 0,3235 (p) di sostanza disciolti in gr. 13,70 (P) di benzolo, provocarono un innalzamento del punto di ebullizione Δ^t di $0^o,17$; [p. e. benzolo $80^o,49$; p. e soluz. $80^o,66$] da cui applicando la formula:

$M = K \frac{100 \cdot p}{P \cdot \Delta^t}$, costante ebullioscopica del benzolo K uguale a 26,1, si ha:

Peso mol. trovato: 316

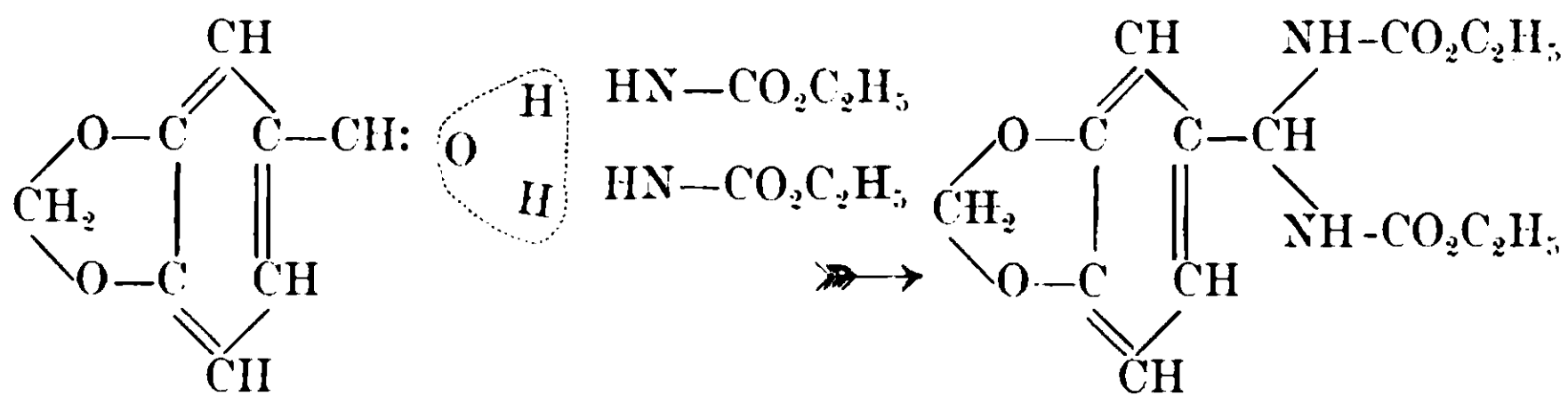
Peso mol. calcolato per $C_{14}H_{18}O_6N_2$: 310

Per la sua sintesi e la sua analisi elementare, il suo peso molecolare e le sue proprietà generali che concordano con quelle degli aldeidobisuretani conosciuti, senza dubbio il nuovo corpo $C_{14}H_{18}O_6N_2$, p. f. 177^o-178^o, da me sintetizzato con intenti farmaceutici e denominato « piperonalbisuretane » possiede la struttura anzidetta e si forma

(1) M. Jodlbauer — Chem. Zentrai Blatt 1886, p. 433. — Z. an. Chem. *26*. 92.

(2) Berichte XXXI, 458, (1898). — Z. an. *17*, 424 (1898). — Anche di di questo composto come di molti altri descritti in alcuni ultimi miei lavori, ho determinato il peso molecolare misurando l'innalzamento del punto di ebullizione relativamente ad una sola concentrazione, e questo perchè con tale metodo rapido e comodissimo di Landsberger di regola non si riesce, come con quello analogo di Beckmann, per l'assetto di una sola esperienza. ad aumentare progressivamente la concentrazione della soluzione e a determinarne i corrispondenti consecutivi innalzamenti dei punto di ebullizione.

con facilità e rendimento quasi teorico nelle condizioni sopradescritte, per la reazione espressa dallo schema seguente [1]:

$$\begin{array}{cccccccc}
 & & CH & & & & & CH & NH{-}CO_2C_2H_5 \\
 & O{-}C & & C{-}CH{:} & O \;\; H & HN{-}CO_2C_2H_5 & O{-}C & & C{-}CH \\
CH_2 & | & & \| & & & CH_2 \;\; | & & \| & \\
 & O{-}C & & CH & \;\;\;\; H & HN{-}CO_2C_2H_5 & O{-}C & & CH & NH{-}CO_2C_2H_5 \\
 & & CH & & & \longrightarrow & & CH &
\end{array}$$

La vanillina, procedendo esattamente come è stato descritto per il piperonalio, con grande probabilità si condensa pure nella stessa maniera con l'uretane etilico.

Il prodotto della reazione però è uno sciroppo pastoso che si addensa bensì sempre più col tempo ma che io non sono riuscito in nessun modo a purificare e a cristallizzare, tanto che non ho creduto valesse la pena di intraprenderne comunque lo studio. C. Bischoff [2] si trovò nelle stesse identiche condizioni relativamente al prodotto di condensazione con l'uretane di un'altra aldeide più semplice somigliante alla vanillina: la salicilaldeide.

Come ho accennato già, tornerò spero assai presto sull'argomento, non appena avrò condotto a termine le esperienze relative alla seconda parte farmacologica di questo lavoro che è stato ideato così come già si presenta, unicamente per scopi del tutto farmaceutici.

Pisa — Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università — Gennaio 1913.

(1) È facile accorgersi ed è forse superfluo accennare che la reazione chimica messa in evidenza con questo schema, essendo l'inversa di quella poco prima formulata ed esprimente l'idrolisi del piperonalbisuretane, appartiene al tipo generale delle trasformazioni chimiche invertibili conducenti a stati caratteristici di equilibrio e soggette alla nota legge dell'azione di massa.

(2) Berichte VII. 1080 (1874). Alcune esperienze istituite da me in proposito, confermano pienamente questi risultati di Bischoff.

Sulla presenza di notevoli quantità di acido borico nelle acque minerali di Salsomaggiore.

Nota di R. NASINI e di C. PORLEZZA.

La presenza dell'acido borico nelle acque minerali di Salsomaggiore, che era sfuggita ai precedenti analizzatori, fu accertata da uno di noi insieme col dott. Anderlini quando nel 1898 fu latta la nuova analisi completa di quelle acque per incarico della Società G. Dalla Rosa, G. Corazza e C. (1) Ma per varie ragioni, che qui è inutile indagare, ne fu trovata una quantità assai minore di quella effettivamente contenuta. In parte ciò si deve anche al fatto che i metodi rapidi, semplici e sicuri quali adesso li possediamo, non erano ancora entrati nell'uso comune dell'analisi. Non è a credersi a un cambiamento nella composizione delle acque, giacchè noi ci siamo assicurati varie volte che in riguardo al residuo fisso e agli altri componenti, compreso lo jodlo, la composizione loro si è mantenuta costante, onde si dovrebbe ritenere che nou fosse variata che la proporzione dell'acido borico, il che, per quanto non impossibile, non è veramente probabile.

Noi fummo messi sulla strada per riconoscere le notevoli, diciamo pure grandi, quantità di acido borico contenute nelle acque di Salsomaggiore, nell'occasione che facemmo l'anno decorso una nuova analisi dell'acqua madre e di altri prodotti delle RR. Saline. Le quantità veramente cospicue di acido borico riscontrate in questi prodotti non potevano spiegarsi che ammettendo nell'acqua naturale, da cui essi derivano, proporzioni di acido borico molto maggiori di quelle che corrispondevano all'analisi rammentata. Ripetemmo allora la determinazione dell'acido borico con tutti i metodi più sicuri; e, dopo avere stabilito che il metodo volumetrico, del quale abitualmente poi ci siamo serviti, nelle nostre condizioni ci dava risultati perfettamente esatti, potemmo stabilire che la proporzione di acido borico nelle diverse acque si aggira intorno a gr. 2,5 per litro: proporzione, come è facile vedere, veramente notevole e che corrisponde

(1) R. Nasini e F. Anderlini, Relazione sull'analisi chimica delle acque minerali di Salsomaggiore. Gazzetta Chimica italiana, tomo XXX, parte I, pag. 305, Anno 1900

presso a poco a quella delle acque dei lagoni o del sottosuolo che nella industria boracica toscana si immettono nei bacini di svaporamento. Le nostre determinazioni si riferiscono alle acque di proprietá demaniale di cui è concessionaria la Società G. Dalla Rosa, G. Corazza e C. Come media di molte determinazioni riportiamo i seguenti numeri :

Acqua del Pozzo delle Saline	gr.	2,63	di ac. borico per litro
» » » Dalla Rosa	»	2,55	» » »
» » » N° 6 . .	»	2,65	» » »

Come si vede, le differenze sono assai piccole e tali che si può ammettere che rientrino negli errori di osservazione. Oltre che l'acqua naturale, esaminammo altri prodotti, alcuni dei quali ricchissimi in acido borico che in essi si accumula nei processi di fabbricazione: così nell'acqua madre fu trovato sino a gr. 16 per litro e nei sali jodobromici posti in commercio sino a gr. 13 per chilogrammo di acido borico.

Come già dicemmo, il metodo di cui ci siamo attualmente serviti è quello volumetrico. Le acque naturali non contengono altro che il ferro tra le sostanze che possano nuocere alla titolazione, e questo si eliminava facilmente, poichè a contatto dell'aria si ossida e precipita in fiocchi brunastri ed in tempo relativamente breve. Le titolazioni vennero sempre eseguite dopo precipitazione e filtrazione del ferro. Ma, per maggiore scrupolo, ne eseguimmo anche dopo trattamento con idrato sodico, facendo bollire per scacciare quella piccola quantità di ammoniaca che è presente nelle acque di Salsomaggiore: i risultati furono sempre concordanti. Per i prodotti più concentrati e più ricchi in sali di calcio e di magnesio, o si diluiva convenientemente la soluzione per non avere poi da temere errori nella titolazione, oppure si eseguiva la precipitazione con idrato o carbonato sodico [1]. Per effettuare la titolazione si neutralizzava

[1] Si ritiene che la presenza di sali di calcio e di magnesio, come $Mg Cl_2$ o $Ca Cl_2$, disturbi la titolazione dell'acido borico colla soda in presenza di mannite e fenolftaleina. Per quanto in una recentissima Nota di W. Biltz ed E Marcus (Zeitschrift für anorganische Chemie, *77*. pag. 131) si affermi che tale determinazione non è affatto influenzata, pure noi abbiamo evitato in ogni esperienza di trovarci in presenza di grandi quantità dei due sali.

prima l'alcalinità rispetto al metilarancio con acido cloridrico, poi si scacciava all'ebullizione l'anidride carbonica e si titolava l'acido borico con idrato sodico $\frac{N}{2}$ privo di anidride carbonica aggiungendo glicerina e adoperando come indicatore la fenolftaleina.

Non vi ha nessun dubbio che le acque di Salsomaggiore sono le più ricche in acido borico tra quelle conosciute. Tra le acque che sin qui si citavano come le più concentrate in acido borico, erano alcune ungheresi, ma la proporzione di acido in esse contenuto si aggira appena intorno a gr. 0,25-0,30 per litro: così pure ricchissime in acido borico si consideravano le acque di Tarasp che ne contengono però solo gr. 0.2417 per litro. Non esitiamo quindi ad affermare che, per quanto sappiamo, salvo alcune acque che si considerano addirittura quali sorgenti atte alla utilizzazione dell'acido borico, e che non hanno usi terapeutici, come quelle di alcuni lagoni naturali della regione boracica toscana, e di alcuni laghi vulcanici, le acque di Salsomaggiore hanno una posizione eccezionale tra quelle congeneri anche per l'elevatissima quantità di acido borico che contengono.

Come abbiamo detto, l'acido borico si trova, e spesso anzi si accumula, nei diversi prodotti che si ricavano dalle acque di Salsomaggiore. Così era già noto che il sale di cucina, del resto bianchissimo e di ottima qualità, che si ottiene nelle Saline di Salsomaggiore, è molto ricco in acido borico, cosicchè lo si preferisce nell'industria delle carni conservate, della salumeria nell'Emilia. Ne vennero anzi delle controversie, giacchè nei prodotti fabbricati si riscontrò l'acido borico, il cui uso sarebbe proibito per ragioni di igiene, e che si credette aggiunto, mentre derivava semplicemente dal sale di cucina adoperato e che proveniva appunto dalle Saline di Salsomaggiore. Recentemente il Villavecchia e il Barboni [1] in un loro studio hanno realmente accertato che fra tutti i sali da cucina italiani quello di Salsomaggiore contiene quantità assai grandi

[1] V. Villavecchia e I. Barboni, Sulla composizione dei prodotti di salumeria italiani e sulla eventuale presenza in essi di acido borico. Annali del Laboratorio chimico centrale delle Gabelle, vol. VI (1912), pag. 63.

di acido borico: per un campione trovarono perfino gr. 3,25 per chilogrammo e numeri dello stesso ordine trovammo anche noi: le quantità del resto sono assai oscillanti e ciò sta in relazione col processo di svaporamento dell'acqua naturale [1].

Si presenta la questioue se l'acido borico nell'acqua di Salsomaggiore sia allo stato libero o allo stato di combinazione. Sembrerebbe non esservi dubbio che, per la quasi totalità, esso deve trovarsi allo stato libero. L'acqua naturale ha, è vero, reazione alcalina al metilarancio, ma l'alcalinità non è espressa che da 2 centimetri cubi di acido cloridrico $\frac{n}{2}$ per litro. Inoltre riferendoci all'analisi del 1898, che crediamo corrisponda sempre perfettamente alla composizione dell'acqua, noi troviamo una corrispondenza quasi perfetta, una quasi perfetta equivalenza tra le basi e gli acidi, cosicchè non è nemmeno a ritenersi probabile l'esistenza nell'acqua tale e quale di borati acidi, sia pure con grande eccesso di acido borico; diciamo nell'acqua tale e quale perchè non si potrebbe escludere che, svaporandola, non si avesse la deposizione di borati alcalini e terrosi complessi. Volendo esprimere la composizione dell'acqua di Salsomaggiore tenendo conto dell'analisi del 1898 e delle quantità di acido borico ora da noi trovate, ed ammettendo che una piccola parte si trovi allo stato di combinazione (borato ammonico acido), giungeremmo ai numeri riportati nella seguente tabella:

[1] Nel Resoconto di questo lavoro comparso sui « Chemisches Centralblatt » (1912, II, pag. 1984) vien detto: Ueberhaupt enthält das in Italien hergestellte Kochsalz stess mehr oder weniger $B(OH)_3$, eine Tatsache, die bei der Feststellung von Konservierungsmitteln in der Nahrungsmittelchemie wohl zu berücksichtigen ist ». Vogliamo però far osservare come ciò non sia affatto conforme al vero poichè una grandissima parte del sale preparato in Italia non contiene punto acido borico, nè risulti in alcun modo dal presente lavoro.

Sostanze disciolte in un litro d'acqua di Salsomaggiore espresse in sali.

Cloruro di sodio	$NaCl$ . . .	153.99003
» » litio	$LiCl$ . . .	0,73469
» » ammonio	NH_4Cl . . .	0.58341
» » calcio	$CaCl_2$ . . .	15,84798
» » stronzio	$SrCl_2$ . . .	0,25565
» » magnesio	$MgCl_2$ . . .	5.59053
» » ferroso	$FeCl_2$ . . .	0.08786
» » alluminio	$AlCl_3$ . . .	0,05884
» » manganoso	$MnCl_2$ . . .	0.00567
Bromuro di magnesio	$MgBr_2$ . . .	0,30374
Joduro di magnesio	MgJ_2 . . .	0.06632
Borato d'ammonio acido	$(NH_4)_2O . 6 B_2O_3$.	0,23605
Bicarbonato ferroso	$Fe(HCO_3)_2$ . .	0,04121
Solfato di stronzio	$SrSO_4$ . . .	0,60334
Silice	SiO_2 . . .	0,02304
		178,42836
Acido borico libero	H_3BO_3 . . .	2.22793
Anidride carbonica libera	CO_2	0,00887
		180,66516

La presenza di quantità così grandi di acido borico nell'acqua di Salsomaggiore riteniamo che abbia notevole importanza da diversi punti di vista:

1. Poichè si tratta di un'acqua la cui azione terapeutica è ormai universalmente riconosciuta e ben specificata, sarà certamente utile di stabilire se e quale parte dei benefici effetti che produce sia da ascriversi alla forte concentrazione dell'acido borico: e ciò va inteso tanto per l'acqua naturale, quanto per l'acqua madre, che ne è così straordinariamente ricca, e per gli altri prodotti. D'altra parte la scoperta di questa eccezionale quantità di acido borico può suggerire nuove applicazioni dell'acqua stessa. Resta intanto provato — ciò che si asseriva da tutti — che essa deve avere un'azione profondamente antisettica.

2. Nelle acque di Salsomaggiore si ha acido borico ed insieme ammoniaca e petrolio, precisamente come si ha nelle acque di condensazione dei soffioni boraciferi della Toscana: si ha inoltre l'associazione con il cloruro di sodio dei prodotti più solubili, come sarebbero i bromuri e gli joduri e i sali di calcio, magnesio e litio mentre mancano i sali di potassio. Tutto questo crediamo sia di molto interesse per la mineralogia e la geologia e saremmo ben lieti se questo nostro studio ne provocasse altri in questi due rami di scienza. Noi per parte nostra speriamo di poter iniziare delle ricerche di indole chimica fisica, nell'indirizzo stesso che dette il van't Hoff ai suoi celebri studi sulle deposizioni marine in relazione coi sali di Stassfurt.

3. La grande quantità di acido borico che si ha nelle acque di Salsomaggiore e nei prodotti che ne derivano, dato il loro largo e molteplice uso, è una nuova conferma dell'innocuità di questo acido: come ne è conferma l'uso larghissimo che si è sempre fatto del sale da cucina in tutta la regione parmense ed emiliana e la ottima salute di cui godono in Toscana coloro che lavorano nell'industria boracica, i quali vivono sempre in una atmosfera ricca in acido borico e usano per bevanda acque che, più o meno, contengono in soluzione l'acido stesso in quantità più che dosabili.

Pisa — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Volatilità dell'acido borico nel vapor di acqua. ed ebullizione delle sue soluzioni sature con fase solida

Nota di R. NASINI e di F. AGENO.

La volatilità dell'acido borico nel vapor d'acqua fu scoperta insieme colla esistenza dell'acido borico. E fu lo Homberg nel 1702, che, distillando vetriolo deacquiticato con borace, ottenne nell'acqua di distillazione quella sostanza — l'acido borico — che per molto tempo fu chiamata sale sedativo del Homberg e che poi dal Hoefer nel 1776 fu ritrovata nelle acque del lagone Cerchiaio di Monterotondo marittimo.

Diversi studii sono stati fatti rispetto alla volatilità dell'acido borico nel vapor d'acqua: ma il fenomeno non è ancora, da diversi punti di vista, perfettamente chiaro. Infatti, mentre la volatilità dell'acido borico nel vapore aumenta colla temperatura del vapore stesso, invece la volatilità dei prodotti di disidratazione, considerati in sè, va successivamente diminuendo sino a che si arriva all'anidride borica che, anche a temperatura elevata, ha una piccolissima tensione di vapore: e così può dirsi che resta sempre aperta la quistione in quale stato l'acido borico passa in così grande quantità nel vapor d'acqua. Come verrà mostrato in altre nostre ricerche, la sua volatilità è piccolissima nei solventi in cui esso è insolubile o quasi, d'accordo questo colla sua piccola tensione di vapore.

Le recenti esperienze nostre (1) hanno dimostrato che, contrariamente a quello che da alcuni era stato supposto, in soluzioni acquose anche a concentrazioni elevate, sia a temperature molto basse, sia a temperature molto alte, non esiste che H_3BO_3, o HBO_2, e che la formula dell'acido metaborico è $H\ BO_2$ e non $H_2B_2O_4$ come si era ammesso dal Walden. Se poi in soluzione esiste $H\ BO_2$ o H_3BO_3 non vediamo come sul momento possa decidersi. Resterebbe sin qui dimostrato che, distillando soluzioni acquose di acido borico, i soli cambiamenti che si possono invocare sono quelli che corrispondono a trasformazioni di H_3BO_3 in HBO_2 o ad altri cambiamenti pei quali però non vi siano nè in soluzione, e neppure nel distillato, composti più complessi, vale a dire contenenti più di 1 atomo di boro nella molecola. Possono invece ammettersi combinazioni del tipo $H\ BO_2 . nH_2O$ o $H_3BO_3 . nH_2O$, composti dei quali non è facile stabilire l'esistenza e che potrebbero anche esistere solo allo stato aeriforme. Le molecole di acqua darebbero in un certo modo la volatilità ad acidi borici contenenti un solo atomo di boro nella molecola.

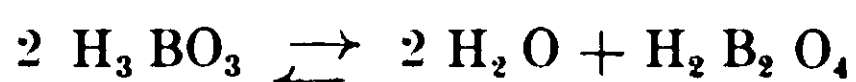
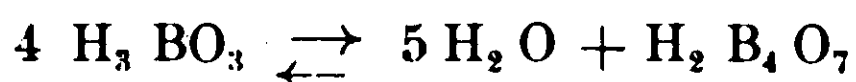
A questo proposito è da ricordarsi un lavoro di F. W. Skirrow (1) il quale si propose direttamente di studiare se distillando soluzion di acido borico, la composizione del vapore era della stessa natura

(1) R. Nasini e F. Ageno. Solubilità dell'acido ortoborico, suo peso molecolare e sua trasformazione negli altri idrati. Gazz. Chim. *41*, 1, 1911.

(1) F. W. Skirrow, Ueber die Flüchtigkeit der Borsäure mit Wassedämpfen. Zeitschr f. physikalische Chemie, *37*, 84, anno 1901.

di quella del liquido sottoposto alla distillazione. Egli stabilì, partendo da soluzioni di diversa concentrazione, il % di acido borico nel distillato, e trovò che le concentrazioni, senza essere proporzionali, variavano però nello stesso senso: riportando sull'asse delle ascisse le concentrazioni delle soluzioni che si distillavano, e su quello delle ordinate le concentrazioni dei distillati, appariva che la concentrazione nel vapore aumentava più lentamente che non la concentrazione delle soluzioni; e questo lo Skirrow, ammettendo gli equilibri

$$4\ H_3BO_3 \rightleftarrows 5\ H_2O + H_2B_4O_7$$

$$2\ H_3BO_3 \rightleftarrows 2\ H_2O + H_2B_2O_4$$

disse parlare in favore della ipotesi che passassero allo stato di vapore le molecole H_3BO_3, giacchè il numero di queste veniva a diminuire con lo aumentare della concentrazione, mentre invece il numero delle molecole $H_2B_2O_4$ o $H_2B_4O_7$ veniva ad aumentare. Trovò poi lo Skirrow valori assai discordanti quando si distillavano soluzioni sature in presenza della fase solida; mentre ciò non avrebbe dovuto essere, poichè, disse lo Skirrow, la concentrazione della soluzione essendo quella della saturazione alla temperatura di ebullizione, si dovrebbe aver sempre una costante concentrazione nel distillato.

Lo Skirrow stabilì anche per una determinata temperatura la tensione di vapore delle soluzioni, e costruì la curva che esprime gli abbassamenti della tensione in funzione delle concentrazioni delle soluzioni stesse; costruì inoltre delle curve, diremo così, teoriche, in base cioè alle ipotesi espresse dagli equilibrii sopra accennati. In un caso il numero delle molecole diminuisce nel rapporto di 4 a 1, nell'altro da 2 a 1; quindi le diminuzioni nelle tensioni di vapore dovrebbero essere minori che non supponendo inalterato il numero delle molecole di H_3BO_3, caso pel quale costruì un'altra curva teorica. Poichè la curva esperimentale è più in alto, e quindi corrisponde a tensioni di vapore maggiori di quelle espresse dalla curva che corrisponde ad ammettere le molecole H_3BO_3 inalterate, così lo Skirrow, calcolando i rapporti delle concentrazioni nel liquido primitivo e nel distillato corrispondente in relazione alle tre ipotesi, giunse alla conclusione che tutti e due gli equilibrii sussistano.

Noi non crediamo veramente che le deduzioni dello Skirrow ab-

biano un valore decisivo: prima di tutto è dimostrato che in soluzione acquosa non ci sono acidi contenenti più di un atomo di boro nella molecola, e quindi il passaggio da acido ortoborico ad acido metaborico non sarebbe accompagnato da cambiamento nel numero delle molecole; inoltre crediamo che gli abbassamenti della tensione di vapore possano dipendere non solo dal numero delle molecole, ma anche dalla tensione che ha l'acido borico, qualunque sia il modo in cui esso passa nel vapore: quindi naturalmente la tensione è maggiore di quella calcolata nella ipotesi che esso non ne abbia affatto come in fondo suppone lo Skirrow.

Noi ci siamo occupati della distillazione delle soluzioni acquose di acido borico in diverse condizioni. Abbiamo trovato che aumentando la concentrazione delle soluzioni iniziali, aumenta la quantità di acido borico nel distillato. Non abbiamo creduto opportuno di stabilire curve, perchè reputiamo che gli inevitabili errori di osservazione influiscono troppo sui risultati finali: e ciò per diverse ragioni: le soluzioni che distillano sono sempre, in modo assoluto, a basso tenore in acido borico; d'altra parte non si possono prelevare troppo grandi quantità di distillato, altrimenti si cambia di troppo la concentrazione iniziale: inoltre il metodo di analisi, titolazione con soda in presenza di mannite o di glicerina, per quanto buono, non è di tale esattezza da potersi impiegare volendo costruire curve rigorose. Nondimeno le nostre osservazioni hanno un valore assai grande anche per molte questioni che si riferiscono ai soffioni boraciferi e alla condensazione o successiva concentrazione delle acque. Le misure segnate con * si debbono al compianto dott. Aldo Bringhenti, che fu assistente in questo Istituto, e di cui tutti ancor deplorano la immatura perdita avvenuta quando con maggior entusiasmo egli dava alle ricerche e agli studi l'opera sua intelligente e infaticabile.

** Distillazione semplice delle soluzioni acquose di acido borico.*

Titolo di H_3BO_3 % della soluzione che distilla	Titolo in H_3BO_3 del distillato ‰
Satura alla temperat. di ebullizione	0,30
Id.	0,30
Id.	0,32
Id.	0,30
24,0	0,16
23,8	0,20
20,5	0,12
18,59	0,15
15,0	0,19
14,5	0,13
3,0	0,14
2,26	0,17
2,0	0,13

** Distillazione in corrente di vapore.*

15,0	0,23
10,0	0,27
5,0	0,23
1,1	0,25

** Distillazione in corrente di vapore e dei gas naturali dei soffioni.*

23,43	0:46
12,3	0,21
10,04	0,16
9,36	0,19
5,85	0,108
3,64	0,10
1,56	0,073
1,1	0,045
0,46	0,039

* *Distillazione in corrente di vapore e di aria.*

20,5	0,22
18,4	0,25
13,8	0.23
10,0	0,22
6,2	0,143
4,7	0,12
2,76	0,095
1,08	0,088

Come si vede, la quantità di acido borico che passa nel distillato si aggira intorno a 0,1-0.2 $^0/_{00}$, Solo per soluzioni molto concentrate si hanno valori più alti, e solo per quelle molto diluite se ne hanno di più bassi; è però da notarsi che le esperienze del dott. A. Bringhenti si proponevano naturalmente uno scopo tecnico.

Come media di molte determinazioni noi abbiamo ottenuto

H_3BO_3 $^0/_{00}$ nella soluzione	H_3BO_3 $^0/_{00}$ nel distillato
5	0,06
15	0,149
20	0,172

Ci siamo poi occupati delle soluzioni sature, ed abbiamo voluto ripetere le esperienze di Skirrow sulle soluzioni stesse in presenza di fase solida. Abbiamo potuto ottenere soluzioni che distillano a una determinata temperatura fissa che corrisponde al punto di ebullizione della soluzione satura, o, per dir meglio, al primo punto di ebullizione della soluzione satura; e possiamo dire che questo punto di ebullizione è 103^0, 12 alla pressione di 760 mm. Ma per ottenere questo risultato, è necessario prendere tutte le più scrupolose precauzioni per impedire il sovrariscaldamento: in tal caso l'ebullizione comincia ad una temperatura costante, sempre la stessa ripetendo l'esperienza: ed allora si ha anche una quantità costante di acido borico nel distillato, che corrisponde al 0,39 $^0/_{00}$, ossia a 0.0113 molecole di H_3BO_3 per 100 molecole di acqua, contrariamente a quanto aveva trovato lo Skirrow che non era riuscito ad avere valori fissi.

Se però non si prendono precauzioni speciali, allora si hanno va-

lori discordanti sia nella temperatura di ebullizione, sia nelle quantità di acido borico nel distillato, a seconda del come si procede nel riscaldamento. Se si fa in modo che la soluzione con la fase solida si trovi a temperatura maggiore di quella corrispondente alla temperatura di ebullizione della soluzione satura, allora la temperatura di ebullizione va continuamente crescendo, e continuamente e rapidamente va crescendo la quantità di acido borico nel distillato. Così noi abbiamo ottenuto i seguenti resultati, scaldando in appositi bagni il recipiente contenente la soluzione :

Temperatura della soluzione	Temperatura del vapore	H_3BO_3 °/₀₀ nel distillato
104°-105°	—	0,6
105°-106°	—	0,75
110°-111°	101°	1,06
115°-116°	—	2,5
119°-120°	102°	3,43

Sembrerebbe quindi che non si avesse un punto di ebullizione costante delle soluzioni sature con fase solida, ma invece un primo punto di ebullizione al quale si arriva usando molte precauzioni per evitare un maggior riscaldamento. Iniziatosi poi una volta questo riscaldamento, avverrebbe che una quantità maggiore di acido borico passerebbe in soluzione, giacchè la solubilità aumenta rapidamente coll'aumentare della temperatura, come dimostrano le nostre espesienze; e in corrispondenza a ciò si innalza il punto di ebullizione e aumenta notevolmente la quantità di acido borico che passa nel vapore. Non si può parlare nè di soluzioni soprasature, perchè è presente la fase solida, nè di soluzioni sopra riscaldate, perchè la ebullizione avveniva regolarmente. Il fenomeno ci sembra assai singolare, e non crediamo che in generale lo possano presentare le soluzioni sature in presenza di fase solida, che non sia volatile o trasformabile, per le quali è da ritenersi che sia una temperatura ben determinata e fissa quella del punto di ebullizione della soluzione satura con fase solida [1]: nè crediamo che vi siano esempi di un

[1] H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Staudpunkte der Phasenlehre. II Heft. Systeme aus zwei Conponenten, I, pag. 346.

comportamento consimile [1]. È a credersi che questo fatto stia in relazione con cambiamenti che si producono nella fase solida e come ipotesi più probabile si presenta quella che l'acido ortoborico cominci a trasformarsi in acido metaborico, e che, sino a quando la trasformazione non è completa, la temperatura cresca; secondo questa interpretazione il punto di ebullizione delle soluzioni sature di acido metaborico dovrebbe trovarsi assai elevato e superiore ad ogni modo alle temperature da noi raggiunte. Anche altre spiegazioni si potrebbero invocare: ma ci asteniamo per ora da parlarne, avendo già iniziato delle esperienze che speriamo ci permetteranno di decidere su questa interessante questione.

Abbiamo poi eseguito altre determinazioni sullo svaporamento delle soluzioni sature con fase solida: la soluzione si manteneva a temperatura costante e si distillava in una debole corrente di aria. Ottenemmo i seguenti resultati:

Temperatura	°/₀₀ di acido borico nell'acqua di condensazione
49°	0
61°	0,14
65°	0,20

[1] G. Th. Gerlach determinò il punto di ebullizione di molte soluzioni non sature e sature (Ueber Siedetemperaturen der Salzlösungen und Vergleiche der Erhöhung der Siedetemperaturen mit den übrigen Eigenschaften der Salzlösungen. Z. f. analyt. Chemie, *26*, 413, 1887). Egli operava nel seguente modo: faceva bollire la soluzione sino a che non si formava un velo di sostanza solida, e determinava allora il °/₀ e la temperatura di ebullizione: notò che a volte la temperatura seguitava ad aumentare un poco, poi l'aumento si arrestava durante la precipitazione: si avrebbe così il punto di ebullizione della soluzione satura. Ora, per le soluzioni di borace il Gerlach trovò i seguenti numeri (loc. cit.):

Punto di ebullizione . . .	**103°**	**103°,5**	**104°**	**104°,5**	**104°,6**
Concentrazione	**61,2**	**75,4**	**90,8**	**109**	**112,3**

Nel « Handbuch der anorganischen Chemie » dell'Abegg (II. 1, pag. 310) riportandosi queste determinazioni è detto: « La soluzione che bolle a 103 è satura: le altre sono soprasature ». Ma per quanto noi abbiamo esposto, non si può parlare di soluzioni soprasature in presenza di fase solida, né di soluzioni soprariscaldate. Si potrebbe invece invocare anche in tal caso l'ipotesi di trasformazioni che subisce il borace. È da osservarsi però che la descrizione che delle sue esperienze dà il Gerlach non è molto chiara: e parrebbe quasi che al di sopra di 103° non si avessero delle vere e proprie soluzioni, ma dei magmi cristallini,

Di qui appare che anche per le soluzioni sature di acido borico solo tra 50° e 60° l'acido comincia a volatilizzarsi col vapore d'acqua.

Distillammo poi soluzioni sature di acido borico a pressione ridotta, provocando una vera ebullizione. Si ebbe così:

Temperatura di ebullizione	H_3BO_3 ‰ nel distillato
43°	0,00
54°	0,15
65°	0,18
80°-82°	0,35

Le soluzioni sature di borace sottoposte alla distillazione non ci dettero acido borico nel distillato: anche aggiungendo acido borico sino al 5 %, non ne riscontrammo quantità apprezzabili: non escludiamo che, innalzando la temperatura, non si possano avere risultati diversi. A questo proposito dobbiamo notare come il Mueller e l'Abegg [1] mostrarono che il borace in soluzione si scinde, colla diluizione, in metaborato ed acido libero: quest'ultimo essi determinarono basandosi sul coefficiente di spartizione fra la soluzione di borace e l'alcool amilico. Osservarono, però, che, coll'aumentare della concentrazione, sempre maggiori quantità di acido borico vengono consumate, per formare poliborati. Questo potrebbe spiegare il fatto che noi non abbiamo ottenuto acido borico distillando le soluzioni sature di borace anche con aggiunta del 5 % di acido borico.

CONCLUSIONI.

In questo lavoro:

1) noi prendiamo in esame le esperienze dello Skirrow sulla volatilità dell'acido borico nel vapore d'acqua e sullo stato in cui esso trovasi in soluzione, e dimostriamo come le sue deduzioni possano ricevere altre interpretazioni: e che perciò le sue conclusioni non sono provate, ma urtano invece contro altri fatti:

2) determiniamo per soluzioni acquose di diversa concentrazioni la volatilità dell'acido borico nel vapor d'acqua:

[1] Borsäure, Amylalkohol und Wasser. Ein Beitrag zur chemischen Theorie der Lösungen. Nach der Breslauer Diss. von Paul Mueller für die Zeitschrift bearbeitet von R. Abegg. Z. f. physik. Chemie. 57, 513. 1907.

3) stabiliamo il punto di ebullizione della soluzione satura di acido borico con fase solida, e troviamo che a questa temperatura passa nel vapore una quantità costante di acido borico, contrariamente a quanto aveva trovato lo Skirrow. Mostriamo poi, che il punto di ebullizione di queste soluzioni va continuamente crescendo come pure continuamente crescendo va il contenuto di acido borico nel distillato; e di questo fatto singolare ed importante proponiamo delle spiegazioni;

4) esaminiamo il comportamento delle soluzioni solide sature di acido borico con fase solida, sia a diverse temperature alla stessa pressione (l'atmosferica), sia facendole bollire a pressione ridotta, e determiniamo la quantità di acido borico che passa nell'acqua d condensazione;

5) troviamo che, facendo bollire soluzioni di borace sature con fase solida, nel vapore non passa acido borico.

Presto ritorneremo su questo argomento e su quello della volatilità dell'acido borico in vapori di solventi diversi dall'acqua.

Pisa — Istituto di Chimica generalo dell'Università.

Ricerche sulla radioattività delle acque sorgive del Monte Amiata ed esperienze sulla dispersione atmosferica della regione

Nota di R. NASINI e di C. PORLEZZA.

Le ricerche sulla radioattività delle acque furono iniziate da Sella e Pochettino [1], i quali da alcune osservazioni fatte sull'acqua Marcia delle condutture della città di Roma dedussero la probabile presenza di un'emanazione radioattiva nell'acqua stessa. Poco dopo venivano fatte analoghe osservazioni da J. J. Thomson [2] a Cambridge e da Himstedt [3] in Germania.

(1) Rendiconti Accad. Lincei. *11*, pag. 527 (1902).
(2) Phil. Mag. 1902.
(3) Ann. der Phys. *13*, pag. 673 (1904).

In seguito le misure di radioattività sulle acque andarono estendendosi specialmente in riguardo alle acque minerali, portando alla conclusione che quasi tutte le sorgenti minerali sono più o meno radioattive. Per ciò che concerne le ordinarie acque di fonte, le quali specialmente hanno importanza per le nostre ricerche, le esperienze sono in molto minor numero, ed eccettuata l'osservazione succitata di Pochettino e Sella, non sappiamo, per quanto è a nostra conoscenza, che analoghe ricerche siano state intraprese in Italia.

Fuori di qui invece le esperienze sono state feconde di risultati copiosi e inaspettati, e ci sembra opportuno passare brevemente in rassegna le ricerche compiute in varie parti d'Europa sulle comuni acque sorgive, adibite sia ad uso pubblico che privato.

Nel 1905 Henrich (1) e Schmidt (2) intrapresero, e poi continuarono, numerose osservazioni su alcune sorgenti d'acqua dolce del Tauno, dalle quali emerse che molte di tali sorgenti, e altre dei dintorni di Wiesbaden, erano anche più radioattive delle acque minerali omonime.

In seguito F. Dienert ed E. Bouquet (3) trovarono debolmente radioattive alcune acque potabili da loro esaminate; Munoz del Castillo (4) riscontrò fortemente attive alcune sorgenti del fiume Lerez; i suoi dati però (10,000 volt per ora) non sono confrontabili con altri, perchè non risulta quali fossero le costanti degli apparecchi usati.

Nel 1908 Repin (5) trovò fortemente radioattive le acque di Danne e alcune delle Alpi: queste ultime devono la loro attività principalmente a radiotorio. Pure nel 1908 Hj. Sjögren ed N. Sahlbohm (6) studiando la radioattività di acque svedesi trovarono che alcune sorgenti di Stoccolma possedevano la rilevante attività di 32 unità Mache, e che anche le acque di alcuni pozzi scavati nel granito erano fortemente radioattive (in media 22,7 unità Mache).

Bamberger (7) esaminando la radioattività di parecchie sorgenti

(1) Zeit. f. ang. Ch. *17*, pag. 3.
(2) Phys. Zeit. *6*, pag. 34 (1905) e *8*, pag. 107 (1907).
(3) Comptes Rendus, *142*, pag. 449.
(4) Anales de la Soc. Espanola de Fis. y Quim., ottobre 1907 e novembre 1907.
(5) Comptes Rendus, *147*, pag. 387 e 703 (1908).
(6) Centralblatt f.. Ch.. 1908, I, pag. 1084.
(7) Centralblatt f. Ch., 1909, I, pag. 399.

austriache, specialmente nei dintorni di Tambach e del Semmering riscontrò per le sorgenti più forti, un'attività anche maggiore: 47-52 unità Mache. Così pure Wellik (1) trovò radioattive le acque di alcune sorgenti di Gratz e dintorni (6,24-12,9 unità Mache) provenienti da gneis; la radioattività però oscillava a seconda delle condizioni meterologiche.

Nel 1910 Artmann e Friedler (2) eseguirono esperienze sull'acqua della città di Reichenberg e trovarono, come valore medio, 4,9 unità Mache; Dienert e Guillerd (3) trovarono notevolmente radioattive le sorgenti della Voulzie, del Durteint e dei dintorni di Provins. Müller (4) riscontrò una attività di circa 8 unità Mache nelle acque di alcuni pozzi di Mühlhausen; J. Satterly (5) trovò radioattive le acque del Cam e della conduttura di Cambridge, riscontrando anche che tali acque contengono disciolte sostanze radioattive (oltre l'emanazione).

Meritano infine speciale menzione le estese ricerche di Schiffner (6) sulle acque della Sassonia, dalle quali scaturì che in tale regione si ha un grandissimo numero di acque radioattive e che tra queste alcune, specie quelle provenienti da roccie uranifere, possiedono attività eccezionalmente elevate.

Ora che l'efficacia di acque radioattive per scopi terapeutici è stata osservata in molti casi, sebbene sia difficile determinarne l'effetto quantitativo, poichè altre cause — contenuto in sali, situazione climatica, speciali metodi di cura, ecc. — concorrono certamente ad ottenere i risultati osservati, devevano apparirci interessanti le ricerche, che andiamo ad esporre, fatte su acque purissime, sgorganti dalla viva roccia e per di più appartenenti ad una regione — quella del Monte Amiata — già nota come stazione climatica saluberrima e vivificante.

Le acque del Monte Amiata sono celebrate per la loro copia e per la purezza e freschezza loro, e con ammirazione ne parla già

(1) Centralblatt f. Ch., 1909, I, pag. 1037.
(2) Centralblatt, 1910, I, pag. 2135.
(3) Le Radium, 1910, pag. 60.
(4) Phys. Zeit. *11* pag. 545 (1910).
(5) Centralblatt, 1910, II, pag. 1723.
(6) Radioaktive Wässer in Sachsen, 1908, 1909 e 1911.

Pio II nei suoi Commentari. Esse hanno un piccolissimo residuo fisso, che di poco supera gr. 0,1 per litro, per alcune è inferiore e scende sino a gr. 0,05 e anche meno. Una buona parte di questo residuo è costituito da silice. Questo va detto per le acque che sgorgano dalle roccie trachitiche, perchè quelle che provengono da roccie sottostanti alla trachite, pure essendo in generale eccellenti, sono più ricche in residuo fisso e in sali di calcio. Dalle acque del Monte Amiata è alimentata la città di Grosseto e presto lo sarà quella di Siena. Il loro studio dal lato chimico fu in gran parte eseguito dal prof. Fausto Sestini.

Lo studio della radioattività delle acque dei Monte Amiata si riconnette poi a varii problemi di geologia chimica dei quali è nostra intenzione di trattare in una prossima Nota.

Le presenti esperienze sono state fatte sul posto durante il mese di settembre del 1911 ed hanno fornito risultati inaspettati, mostrando che moltissime delle acque che scaturiscono in quella parte della Toscana sono radioattive non solo, ma che la loro attività è dell'ordine di quella delle più reputate acque minerali.

Le nostre ricerche si sono rivolte anche alle roccie da cui queste acque vengono fuori; e inoltre abbiamo cercato di completarle con alcune misure di dispersione atmosferica.

Prima di esporre i risultati cui siamo giunti, crediamo opportuno dare un breve cenno dei dispositivi e degli apparecchi impiegati.

I. *Misure riguardanti la radioattività delle acque.* — Per queste esperienze usammo, introducendovi solo qualche leggera modificazione, l'apparecchio di Henrich [1]; principalmente si cercò di rendere possibili anche le misure di radioattività che non potessero eseguirsi sul posto, e a tale scopo si fece in modo che il recipiente destinato a contenere l'acqua in esame potesse, una volta raccolto il campione, venire ermeticamente chiuso (per evitare qualsiasi perdita) e al momento della misura connesso coll'apparecchio senza bisogno di fare comunicare il contenuto coll'esterno.

Il metodo seguito fu quello di Henrich, di determinare cioè accuratamente la capacità delle singole parti dell'apparecchio e, di

[1] Zeit. f. ang. Ch., 1910, pag. 340.

volta in volta, il volume del recipiente usato per contenere l'acqua e quello del campione d'acqua prelevato. Il calcolo si fece colla formula di Henrich, tenendo conto ogni volta della dispersione normale (ottenuta cioè con acqua distillata) e della radioattività indotta sulle pareti dell'apparecchio di misura. Questo era costituito da un elettroscopio Elster e Geitel della capacità di 14.5 cm. con campana da 9300 cm^3; la circolazione dell'aria nell'apparecchio veniva prolungata per circa 5 minuti.

Nella Tabella 1 sono esposti i risultati delle nostre misure; accanto alla designazione di ogni sorgente abbiamo segnato la località in cui essa si trova, la temperatura (in genere la temperatura esterna all'ombra era di circa 25°), la dispersione corretta come si è detto e l'attività in unità Mache calcolata colla nota formula:

$$\frac{1000 \times D \times C}{300 \times 3600},$$

dove D è la dispersione quale è stata data nella colonna relativa e C è la capacità (14,5 cm.) dell'elettroscopio.

Siccome poi lo stesso elettroscopio con annessa campana è stato usato per altre ricerche [1], sappiamo che in tale apparecchio 1 volt-ora di dispersione corrisponde a $0,0373 \times 10^{-10}$ $mm.^3$ d'emanazione; abbiamo quindi potuto dare nell'ultima colonna della Tabella stessa la quantità d'emanazione (in $mm.^3$) che è contenuta in un litro dell'acqua esaminata.

A tale Tabella abbiamo poi fatto seguire qualche indicazione che potesse servire da sommario schiarimento.

II. *Radioattività delle roccie.* — Per queste ricerche si è adoperato l'elettroscopio di cui sopra (capacità 14,5 cm.) e si sono usati in generale g. 125 di sostanza.

Nella Tabella II riportiamo i risultati dai noi ottenuti e, in aggiunta, alcuni dati precedentemente ottenuti da uno di noi [2]. Facciamo osservare che non si tratta che di esperienze preliminari.

III. *Misure di dispersione atmosferica.* — Fu usato un contaioni di Ebert con elettroscopio della capacità di 12,75 cm. La quantità

(1) Rend. Lincei, voi. XX, 2° sem., pag. 338 (1911).
(2) R. Nasini e M. G. Levi, Gazz. Chim. It. XL, parte II (1910).

d'aria aspirata è, in tale apparecchio di 50 l. al minuto primo. In genere la misura si prolungò per 10'. L'elettroscopio venne costantemente caricato negativamente.

La Tabella III riporta i risultati da noi ottenuti in tali ricerche. Su queste misure non abbiamo molto da osservare: solo richiamiamo l'attenzione sopra i valori elevati ottenuti alla sorgente del fiume Fiora, dove è da credersi che si abbia, per il gorgogliamento dell'acqua, una forte quantità d'emanazione; lo stesso è da dirsi per quelli avuti nel casotto della sorgente del Crognolo. Riguardo ai valori più bassi ci asteniamo per ora da ogni considerazione.

TABELLA I.

Denominazione della sorgente	Località	Temperatura	Dispers. corretta colla formula di Henrich Volt-ora-litro	Attività in unità Mache	Quantità d'em anaz. contenuta in 1 litro d'acqua mm.³	
1. I. polla della sorgente del Crògnolo	Casteldelpiano	10.5	188.0	2.524	7.01	10^{-}[illegible]
2. Acqua del Crògnolo al bottino di distribuzione	id.	11.5	135.1	1.814	5.04	»
3. Acqua presa alla fonte di piazza Garibaldi e portata in brocca . .	id.	12.5	37.6	0.505	1.40	»
4. I. polla del Crògnolo dopo abbondante pioggia	id.	10.5	185.2	2.486	6.91	»
5. I. polla del Crògnolo dopo 5 giorni dal prelevamento	id.	—	87.	1.168	3.24	»
6. I polla del Crògnolo bollita	id.		inattiva	—	—	
7. Sorg. di Muristaldo	id.	11.5	211.0	2.833	7.87	»
8. Fonte della Casella .	id.	11.5	329.0	4.417	12.27	»
9. Acque calde	id.	17.5	153.4	2.059	5.72	»
10. Acqua delle Buche .	id.	15.5	6.9	0.093	0.26	»
11. Burlana	id.	10	294.6	3.955	10.99	»
12. Acque Arbure . . .	id.	7.5	276.6	3.714	10.32	»
13. Bugnano	id.	8.5	493.3	6.623	18.40	»
14. S. Biagio	id.	13	121.7	1.634	4.54	»
15. Acqua Capenti . . .	Arcidosso	13.5	584.7	7.850	21.81	»
16. Lanificio	id.	11	231.2	3.104	8.62	»
17. Fonte del Poeta . .	id.	11.5	21.9	0.294	0.82	»
18. Acqua della Madonna	id.	13.5	14.1	0.189	0.53	»
19. Acqua dei Bagnòli. .	Bagnòli	21.5	507.7	6.816	18.93	»
20. Acqua di Seggiano .	Seggiano	11.5	110.7	1.486	4.13	»
21. Acqua Forte	Bàgnore	21.5	inattiva	—	—	
22. Polla di Sotto . . .	id.	19.5	270.4	3.630	10.09	»
23 Acqua degli Ontani (portata in brocca) .		—	58.0	0.779	2,16	»
24. Peschiera.	Santa Fiora	11.5	313.5	4.209	11.69	»
25. Fonte di Castello . .	id.	11.5	535.0	7.183	19.95	»
26. Acqua del Marroneto	id.	14	122.8	1.649	4.58	»
27. Famelico	Bàgnore	12.5	683.0	9.170	25.48	»
28. Piscinello.	Montagna	8.5	433.6	5.822	16.17	»
29. Fonte delle Monache	id.	7.5	417.8	5.619	15.58	»
30. Fonte del Giogo . .	Bagnòlo	12.5	474.3	6.368	17.69	»
31. Saragiolo	id.	11.5	261.2	3.507	9.74	»
32. Vene	Pian Cast.	11.5	350.6	4.707	13.08	»
33. Bagno degli Ebrei . .	id.	12.5	169.3	2.273	6.31	»
34. Acqua delle Puzzuole	Bàgnore	23	inattiva	—	—	
35 Acqua del Bottino. .	Abbadia S Salvatore	8.5	351.5	4.719	13.11	»
36. Sorgente dell'Eremicciòlo.	Vivo	7.8	112.9	1.516	4.21	»
37. Acqua gialla	Montagna	8	120.0	1.611	4.48	»
38. Fonte di Capo Vetra	Montagna	7.5	247.9	3.328	9.25	»
39. Sambuco	Montagna	7.5	370.2	4.970	13.81	»

Indicazioni sulle acque e sulle esperienze della Tabella precedente.

1. Questa sorgente fornisce l'acqua agli abitanti di Casteldelpiano. È protetta da un casotto in muratura (nell'interno del quale fu preso il campione) dal quale parte il condotto che va al paese.

2. Questa misura fu fatta sulla stessa acqua prendendo il campione nel punto in cui detto condotto arriva al bottino donde viene distribuita alle varie fonti pubbliche.

3. Tale esperienza fu eseguita unicamente per avere un'idea della perdita in emanazione che subiva l'acqua prima di venire effettivamente utilizzata dagli abitanti di Casteldelpiano.

4. Questa misura aveva per iscopo di accertare l'influenza delle vicende meteorologiche sulla sorgente.

5. Da questa determinazione scaturisce che l'emanazione disciolta nell'acqua è quella di radio. Il valore teorico è un po' più basso, cioè circa 75 volt-ora).

6. Il risultato di questa esperienza è che la radioattività dell'acqua è dovuta a emanazione di radio disciolta e non a sostanze radioattive sciolte nell'acqua.

7. Questa sorgente sbocca per mezzo di una galleria sotterranea in una vasca, e poi al disotto di questa forma uno zampillo che ha la temperatura di 10°,5; l'acqua per l'esperienza fu prelevata dalla vasca.

8. È l'acqua che una volta serviva agli abitanti di Casteldelpiano, ed è in parte incondottata. Campione preso alla cannella.

9. L'acqua scaturisce dal terreno; il campione fu preso alla sorgente.

10. Nella località in cui fu presa l'acqua, esiste un laghetto e attorno ad esso esistono le cave di terra gialla: campione prelevato vicino alla sponda.

11. Ha parte del suo percorso sotterraneo; il campione fu preso all'uscita. È posta in montagna.

12. Quest'acqua viene mandata a Grosseto: essendo chiuso il casotto in muratura, il campione fu prelevato ad una bocca da cui si scarica l'acqua eccedente.

13. É situata in montagna; sgorga dalla viva roccia; il campione fu preso alla sorgente.

14. È adibita ad uso pubblico. Campione preso alle cannelle.

15. È la sorgente che fornisce l'acqua ad Arcidosso; nel casotto in muratura costruito alla sorgente esiste una lunga galleria con un fosso centrale (in muratura) nel quale vengono effettivamente a riunirsi le acque di diverse sorgenti; il campione fu preso a metà circa della galleria.

16. Questa sorgente esce dalla viva roccia. Campione preso alla sorgente.

17. Questa sorgente esce dalla viva roccia. Campione preso alla sorgente.

18. L'acqua di questa polla è in parte incondottata e adibita ad uso pubblico. Campione preso alle cannelle.

19. Alla sorgente, le cui proprietà terapeutiche sono da gran tempo note, è stato costruito un casotto in muratura, la parete di fondo del quale è costituita dalla roccia da cui scaturisce e sulla quale scorre l'acqua; questa è debolmente ferruginosa. Campione preso alla sorgente.

20. Questa sorgente fornisce l'acqua al paese di Seggiano; nel casotto in muratura v'è una galleria alla quale convengono altre due destinate a raccogliere l'acqua di due sorgenti distinte. Il campione fu prelevato alla confluenza delle due sorgenti.

21. Questa polla, utilizzata a scopo terapeutico da lungo tempo e che viene detta anche acqua acidula delle Bagnore, scaturisce in una casetta all'uopo costruita, ed è protetta da un piccolo bottino dal quale poi esce l'acqua; dalla sorgente esce anche parecchio gas (prevalantemente CO_2); l'acqua è ferruginosa, ma non è molto abbondante (litri 2,64 al minuto).

22. Questa sorgente è adibita ad uso pubblico. Il campione fu preso alle cannelle.

23. Quest'acqua fu esaminata perchè, a differenza di tutte le altre, non scaturisce da roccie trachitiche.

24. Questa importante e grandiosa polla costituisce la sorgente del fiume Fiora; è anche adibita ad uso pubblico; il campione fu preso vicinissimo alla sorgente.

25. Serve per uso pubblico. Campione prelevato alle cannelle.

26. Id. id. id. id.

27. La sorgente è quasi alla base di un ponte in muratura della strada provinciale, ma scaturisce dalla roccia. Campione preso alla sorgente.

28. È posta in alta montagna (regione dei faggi) e scaturisce dalla trachite; non è però abbondante (litri 2,33 al minuto).

29. Come 28; un po' più abbondante.

30. Viene utilizzata dagli abitanti delle Bagnore; campione preso alla sorgente.

31. Adibita ad uso pubblico; campione preso alle cannelle.

32. È assai copiosa e sorge in una piccola conca (sbocco delle Vene) assieme ad altre minori. Campione preso alla sorgente.

33. Scaturisce dalla viva roccia. Campione prelevato alla sorgente.

34. Sorge a poca distanza dalla strada provinciale, ed è accompagnata da forte sviluppo di CO_2 ed H_2S. Campione preso alla sorgente.

35. È l'acqua potabile di Abbadia S. Salvatore. Il campione fu preso a una bocca di scarico dell'acqua eccedente dal bottino.

36. Questa immensa sorgente è quella la cui acqua verrà mandata a Siena. Il campione è stato preso ad una polla non ancora incondottata, ma assai copiosa.

37. Sul letto del fossetto in cui scorre l'acqua si deposita ferro; sorge nella regione dei faggi. Campione preso alla sorgente.

38. Scaturisce anche questa in alta montagna. Campione preso alla sorgente.

39. Id. id. id. id.

Tabella II.

Radioattività di materiali solidi.

DENOMINAZIONE DELLA ROCCIA	Dispersione osservata Volt-ora	Corrente di saturaz. in Ampère
1. Terra gialla (Casteldelpiano)	inattivo	—
2 Terra rossa (in strati sottostanti alla precedente Casteldelpiano)	inattivo	—
3. Noduli grafitici nella trachite	5,3	$23,7 \times 10^{-15}$
4. Deposito ferruginoso dell'acqua del Crògnolo (Casteldelpiano)	inattivo	—
5. Calcare	inattivo	—
6. Sasso occluso nella trachite di Monte Amiata .	13,7	$61 \times$ »
Roccie esaminate dai prof. Nasini e Levi		
1. Trachite di Monte Amiata	19	$85 \times$ »
2. Tufo di Monte Amiata.	45	$201 \times$ »
3. Terra gialla (Arcidosso)	16	$71 \times$ »

Tabella III.

Misure di dispersione atmosferica.

LOCALITÀ	Dispersione in Volt-minuto	Numero dei ioni positivi p. cm.^{3}
1. Al balcone del Labor. di Chimica Generale (Pisa)	0,36	1350
2. Sul terrazzino de la casa del prof. Nasini (Casteldelpiano) . . . , ...	0,30	1103
3. Accanto a casotto della sorgente del Crògnolo (id.	0,32	1176
4. Dentro id. id. id.	0.488	1794
5. Id. id. id. dei Bagnòli (Bagnòli)	0,385	1415
6. Sul muricciolo costeggiante il laghetto formato dalla sorgente della Fiora (punto vicino alla sorg.)	0,732	2691
7. Sul muricciolo costeggiante il laghetto formato dalla sorgente della Fiora (punto più lontano dalla sorgente)	0,60	2205
8. Accanto alla casetta dell'acqua Forte. . .	0,305	1121
9. Dentro allo steccato delle acque Arbure . .	0,29	1066
10. Accanto alla sorgente Bugnano . . .	0.26	956
11. Id. id. Piscinello. . . .	0.285	1048
12 Nello « sbocco delle Vene » (Piancastagnaio) .	0.22	808
13. Ad Abbadia S. Salvadore (lungo la strada provinc.)	0,28	1029
14. Alla sorgente dell'Eremicciòlo (Vivo). . .	0,192	706

Da quanto precedentemente è stato esposto risulta la notevole attività delle acque del Monte Amiata, radioattività, ripetiamo, tanto più notevole in quanto si tratta di comuni acque sorgive; la radioattività delle roccie non è invece molto elevata, anzi il contrasto tra la forte attività delle acque e quella relativamente piccola dei materiali solidi invita a interessanti studi, che ci proponiamo di intraprendere, insieme ad una ricerca qualitativa, ed eventualmente quantitativa delle emanazioni a breve periodo che, oltre a quella di radio, potessero trovarsi disciolte nell'acqua.

Infine rileviamo che oltre alle acque più importanti che noi abbiamo esaminato altre moltissime minori ve ne sono che per essere della stessa regione (uscenti da roccie trachitiche), o perchè vicinissime ad altre radioattive, è da ritenere che anch'esse siano attive.

Ancora una volta poi mettiamo in rilievo come tale proprietà debba avere, anche in tali paesi, conseguenze importantissime dal punto di vista della medicina e dell'igiene.

A circa un anno di distanza, e precisamente nella seconda metà del settembre 1912 volemmo riprendere le esperienze fatte nel 1911 per vedere se i valori in quel tempo riscontrati per la radioattività si erano mantenuti dello stesso ordine di grandezza; le ricerche si presentavano interessanti, non solo perchè le misure venivano ripetute a così grande distanza di tempo, ma anche per il fatto delle condizioni meteorologiche speciali in cui si era trovato il Monte Amiata nel 1912. Infatti, poca o punta neve era caduta sul monte e le pioggie erano state scarsissime, coefficienti questi che, data la straordinaria siccità derivatane, potevano fare supporre un'influenza più o meno grande sulla portata, e, quindi, forse anche sulla radioattività delle sorgenti stesse.

Ci proponemmo perciò di esaminare nuovamente, dal punto di vista della radioattività, alcune delle acque esaminate l'anno prima, e in ispecie quelle per le quali si erano ottenuti valori più alti, o che, per la loro copia, erano da ritenersi più importanti.

In connessione poi a tali esperienze, volemmo anche ripetere alcune delle misure di dispersione atmosferica, e farne delle nuove.

Gli apparecchi impiegati furono gli stessi usati per le ricerche

riportate sopra: cioè l'apparecchio di Henrich leggermente modicato per quanto risguarda la misura della radioattività delle acque, e il contaioni di Ebert per ciò che concerne le misure di dispersione atmosferica.

La tabella I riporta i risultati delle misure da noi eseguite sulla radioattività delle acque; anche qui, accanto alla denominazione della sorgente abbiamo segnato la località, la temperatura (temperatura media esterna, circa 15^0), la dispersione, corretta secondo la formula di Henrich, in volt-ora-litro, l'attività in unità Mache e la quantità d'emanazione, espressa in mm^3, contenuta in un litro d'acqua.

Questo in base alla costante degli apparecchi usati, e cioè ricordando che la capacità elettrostatica dell'elettroscopio usato è di 14,5 cm. e che 1 volt-ora di dispersione corrisponde, nel nostro apparecchio, a 0,0373 $\times$ 10^{-10} mm^3 d'emanazione. Per quanto risguarda i calcoli, rimandiamo al principio di questo lavoro; così dicasi per le indicazioni relative alle sorgenti esaminate.

In questa tabella riportiamo pure, per maggiore chiarezza e comodità di confronto, i valori corrispondenti, ottenuti nelle esperienze dei settembre 1911.

TABELLA I.

Radioattività delle acque.

Denominazione della sorgente	Località	Temperatura	Dispersione corretta con la formola di Henrich Volt-ora-litro	Attività in unità Mache	Quantità di emanazione contenuta in un litro d'acqua mm³
1. Prima polla della sorgente del Crognolo .	Casteldelpiano	10°,5	308,8	4,146	$11,52 \times 10^{-10}$
2. Acqua della polla suddetta, presa alla fonte di piazza Garibaldi e portata a casa in brocca	Id.	—	56,5	0,759	$2,11 \times 10^{-10}$
3. Peschiera	Santa Fiora	11	318,6	4,278	$11,88 \times 10^{-10}$
4. Fonte di Castello . .	Id.	11,5	451,0	6,055	$16,82 \times 10^{-10}$
5. Famelico	Bagnore	12,5	653,0	8,76	$24,36 \times 10^{-10}$

Valori ottenuti nel settembre 1911.

Nella esperienza 1 . . .	Casteldelpiano	10°,5	188,0	2,524	$7,01 \times 10^{-10}$
Id. 2 . .	Id.	12,5	37,6	0,505	$1,40 \times 10^{-10}$
Id. 3 . . .	Santa Fiora	11,5	313,5	4,209	$11,69 \times 10^{-10}$
Id. 4 . . .	Id.	11.5	535,0	7,183	$19,95 \times 10^{-10}$
Id. 5 . . .	Bagnore	12,5	683,0	9,170	$25,48 \times 15^{-10}$

TABELLA II.

Misure di dispersione atmosferica.

LOCALITÀ	Dispersione in Volt-minuto	Numero di ioni positivi per cm^3
1. Sul terrazzino della casa del prof. Nasini (Castel-delpiano)	0.315	1158
2. Sul muricciuolo costeggiante il laghetto, formato dalla sorgente del fiume Fiora (Santa Fiora) nel punto più vicino alla sorgente	0.53	1949
3. Sopra all'acqua Forte (Bagnore), accanto alla strada provinciale	0.271	997
4. Dentro al casotto dell'Acqua Forte (Bagnore) .	0.50	1838

Valori trovati nel settembre 1911.

Nell'esperienza 1	0.30	1103
Id. 2	0.732	2691

Da questa tabella risulta come i valori ottenuti nelle due serie di esperienze non siano molto diversi, se si eccettua l'esperienza 1, nella quale si è osservata una forte oscillazione.

La tabella II contiene i risultati delle nuove misure di dispersione eseguite col contaioni di Ebert. Rammentiamo che l'elettroscopio dell'apparecchio aveva la capacita elettrostatica di cm. 18,75, che la misura tu prolungata anche qui per 10′; l'elettroscopio venne sempre caricato negativamente. Ci è sembrato altresì utile di riportare in questa tabella i valori trovati nelle esperienze corrispondenti, fatte l'anno scorso.

Non esistono, tra le misure fatte l'anno precedente, quelle corrispondenti alle esperienze 3 e 4, essendo queste state fatte solamente quest'anno in relazione con altre ricerche le quali troveranno posto in un lavoro di prossima pubblicazione. Vogliamo però fin d'ora mettere in rilievo come la dispersione osservata nel casotto dell'acqua forte (esper. 4) sia molto maggiore di quella riscontrata nell'aria cir-

costante (esper. 3) e sia superata solamente da quella osservata alla Peschiera di Santa Fiora (Esp. 2) dove, come abbiamo osservato a suo tempo, si è in circostanze eccezionali per la enorme massa di acqua radioattiva che si trova in vicinanza del punto in cui fu fatta l'osservazione. L'acqua forte è invece completamente inattiva, essendo di natura affatto differente da quella della generalità delle acque del Monte Amiata; la forte dispersione osservata è quindi maggiormente degna di nota, e cercheremo di darne la spiegazione nel lavoro cui sopra abbiamo accennato.

Concludendo, dalle nuove ricerche fatte scaturiscono principalmente i seguenti risultati:

1°) viene confermata la forte radioattività di molte acque del Monte Amiata da noi accertata precedentemente;

2°) le nuove ricerche stabiliscono che tale proprietà si mantiene quasi inalterata anche ripetendo le osservazioni dopo lungo tempo, e che neppure le più variate condizioni metereologiche ne alterano considerevolmente l'ordine di grandezza.

3°) anche per quanto risguarda la dispersione atmosferica non si osservano notevoli divergenze.

Tutto quanto è stato esposto in questa Nota, dimostra ancora una volta come le acque del Monte Amiata, già celebrate per la loro eccezionale purezza e freschezza, possano venir annoverate, in vista della forte radioattività da noi riscontrata, tra le acque d'Italia maggiormente degne di speciale considerazione. Attualmente, stiamo studiando le relazioni tra questa loro radioattività e quella delle roccie da cui scaturiscono.

Per la storia della spettrochimica

Nota di R. NASINI

È stata pubblicata nell'aprile nei Rendiconti della Società chimica tedesca (¹) la bella necrologia del prof. J. W. Brühi scritta dal prof. K. Auwers. In essa il prof. Auwers, in modo veramente imparziale e obiettivo, mette in evidenza i servigi resi alla scienza, e specialmente alla chimica ottica, dal prof. Brühl. Il prof.Brühl fu senza dubbio un instancabile lavoratore, al quale dobbiamo un estesissimo materiale di osservazioni fatte e raccolte con grandissima precisione e con immensa cura. Nei diversi campi della chimica fisica, specialmente in quello della spettrochimica, i suoi lavori hanno portato contributi veramente validi ed il nome di Brühl resta onorevolmente legato non solo alla grande messe di osservazioni e misure da lui fatte, ma anche ad alcuni concetti fondamentali e a profonde considerazioni di larga portata nei riguardi delle relazioni tra il potere rifrangente e la costituzione chimica dei composti organici.

L'Auwers parlando dei lavori del Brühl si è dovuto occupare anche dei miei ed in questo riguardo mi sembra che egli non sempre sia stato nel vero ; e così per l' interesse della storia della spettrochimica mi credo in dovere di insistere sopra alcuni punti. Non è la prima volta che lo faccio, ma sembra che sia necessario farloi ancora, giacchè, specialmente per parte degli uomini di scienza tedeschi, anche quando si occupano proprio della storia dell'argomento si cade in veri errori di fatto.

L'Auwers parlando delle obbiezioni da me fatte al Brühl circa la generalizzazione delle sue prime leggi, riconosce che esse obiezioni erano serie perchè si fondavano sul fatto indiscutibile che le regole del Brühl per i derivati naftalici non erano applicabili, e prosegue poi « Den Schluss von Nasini, dass es demnach stark zu bezweifeln sei, ob die Molrefraktion überhaupt ein Hilfsmittel für Konstitutionsbestimmung sei, kann Brühl in überzeugender Weise als ungerechtferigte Verallgemeinerung kennzeichnen, aber eine befriedigende Erklärung für jene Ausnahmen von seinen Regeln vermag

(¹) K. Auwers, Julius Wilhelm Brühl, Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft. *44*, 3757.

er zunächts nicht zu geben ». Ora questo lo disse più volte a quei tempi il Brühl, il quale affermava anzi che io voleva discreditare tutto il campo delle indagini sul potere rifrangente. Ma l'accusa era veramente strana dal momento che per molti e molti anni io mi occupai quasi esclusivamente del potere rifrangente. stabilendo anzi alcune regole che sono state delle più fruttuose in questo campo di ricerche. La differenza che passa tra me e il Brühl, stava in questo: che io ero molto più *costitutivo*, ed egli allora molto più *additivo*; e l'avvenire era dei costitutivi, come poi diventò in modo così eminente il Brühi!

Come pure l'Auwers, dopo aver detto che il Brühi da principio credette la dispersione un'influenza nociva, di cui non si poteva tener conto e di cui bisognava liberarsi, aggiunge che egli studiò poi le formule di dispersione arrivando alla conclusione che nessuna poteva dare un valore indipendente dalla lunghezza d'onda e che quindi erano da rigettarsi. Or bene a questa conseguenza giunse il Brühl nel 1886 (1), io invece vi era giunto sino dal 1884 affermando che non si poteva in nessun modo adottare la costante A della formula del Cauchy, cosi cara al Brühl nei suoi primi lavori (2). Sembra inoltre che l'Auwers creda che il Landolt ed io fossimo contrarii alla formula in n^2: invece sta il fatto che io per il primo l'usai nei miei lavori sui composti dello zolfo comparsi nel 1882 e che poi l'ho sempre usata insieme coll'altra: solamente, tanto il Landolt che io, abbiamo sostenuto — e lo sostengo anche adesso — che le due formule, quella in n e quella in n^2 conducono sempre su per giù ai medesimi risultati.

Riguardo alla dispersione l'Auwers riconosce che io aveva ragione nel mettere in evidenza la sua grande importanza e torto il Brühi che per molto tempo sostenne, come se fosse un assioma, la seguente tesi:

(1) J. W. Brühl, Experimentelle Prüfung der älteren und der neueren Dispersions formeln. Liebig's Annalen, Bd. *236*, 233. 1886.

(2) R. Nasini. Sulle costanti di rifrazione, Atti R. Acc. Lincei. Memorie della Classe di sc. fis. ecc., 3ª. XIX. 1884.

« *La dispersione non sta in nessun rapporto nè col potere rifrangente delle sostanze nè colla loro costituzione chimica* » [1].

Relativamente alla misura della dispersione, che secondo l'Auwers è stata introdotta nella scienza del Brühl, veramente l'espressione adottata dal Brühl è quella stessa di cui si servi il Gladstone nei suoi lavori, salvo che quest'ultima si riferiva alla formula in n e l'altra in n^2. E il Gladstone aveva già calcolato anche le dispersioni atomiche degli elementi. Non c'è dubbio che il Brühl, riconosciuto il suo errore, mostrò in modo mirabile e con larghissimo materiale esperimentale quante importanti e quante utili conclusioni si potevano dedurre dal potere dispersivo dei composti organici.

Ma un altro punto = il più importante = mi preme di mettere in evidenza. Scrive l'Auwers: « *Endlich sei noch des optischen Einflusses der Konjugation gedacht, auf den Brühl zwar nicht zuerst, aber am nachdrücklichster und bestimmtesten hingewiesen hat. Geahnt wurde er schon von Gladstone, doch nicht richtig erkannt. Dies ist vielmehr das Verdienst Egkman's* » il quale « *feststellte, dass regelmässige die Substanzen in denen die Doppelbindung in der Seitekette dem Benzolkern benachbart ist, durch höhere Refraktion und Dispersion ausgezeichnet sind* ».

Or bene la supposizione vaga e indeterminata del Gladstone fui proprio io che la sottoposi ad una rigorosa prova esperimentale, che fu un vero *experimentum crucis*: esaminai composti isomeri, alcuni preparati appositamente da me per la prima volta, negli uni dei quali la catena laterale non satura era unita al nucleo benzolico per un atomo di carbonio non saturo, negli altri per un atomo di carbonio saturo e stabilii, prendendo in considerazione anche i derivati naftalici, che da tutti questi fatti si poteva concludere « *che l'unione di una catena non satura al nucleo del benzolo fa aumentare notevolmente la rifrazione e la dispersione quando tale unione avviene per l'atomo di carbonio non saturo; quando invece il gruppo laterale si salda al fenile per un atomo saturo non si nota aumento alcuno: la rifrazione del composto è la somma della rifrazione dei compo-*

[1] J. W. Brühl. Untersuchungen über die Molekularrefraction organischer flüssiger Körpern von grossen Farbenzerstreuungsvermögen. Liebig's Annalen. Bd *235*, 1, 1886 (la frase citata si trova a pag. 104).

nenti». Questo io dimostrai nel 1885 (1) e l' Eykman, che sembra ignorasse completamente i miei lavori, pubblicò la sua Memoria nel 1889 (2) e non fece che applicare estesamente e ad interessanti composti quanto io aveva stabilito. Ma sebbene le cose sieno tanto evidenti, pure tutti coloro che in genere si occupano di spettrochimica ed anche quelli ne fanno la storia in Germania, hanno sempre detto e seguitano a dire come dice il prof. Auwers (3): il che vuol dire che tutti si sono abbeverati e si abbeverano ad una sola e medesima fonte. Un tempo si rimproveravano gli scienziati francesi di non conoscere che la letteratura dei lavori francesi: sembra che adesso questo rimprovero possa indirizzarsi agli uomini di scienza tedeschi. É in fondo poco male: ma non è troppo chiedere a chi vuol fare la storia di un argomento che prima di scriverla studii i diversi lavori che ad esso si riferiscono! E si che dei miei lavori furono fatti estesi sunti in tedesco!

Il Brühi si mostrò da prima contrario a quel mio modo di vedere e disse che io voleva render conto dell'alto potere rinfrangente e dispersivo dei derivati naftalici, dell'anetolo; ecc. ecc., con *ipotesi strane e contorte*: poi, comparsi i lavori dell'Eykman, che erano di natura puramente confermativa, della mia spiegazione divenne uno dei più caldi fautori; solamente che l'attribuì sempre all' Eykman, sebbene sapesse che era mia dal momento che come mia l' aveva combattuta! Ed è così che l'Auwers attribuisce anche al Brühi l'esplicazione dell'alto potere rifrangente e dispersivo della naftalina coll'esaltamento prodotto dall'unione dei gruppi fenilici. E riguardo pure all'esaltamento debbo ancora una volta mettere in evidenza che questo concetto sono proprio io che l'ho introdotto nella scienza e precisamente a proposito del solfocianato di fenile e dei derivati benzolici a catena laterale non satura, di quelli naftalici ecc. Così io insieme con A. Scala ci esprimevamo nel 1886.

(1) R. Nasini. Sul valore più elevato della rifrazione atomica del carbonio. Rend, Acc. Lincei. serie 4.a, voi. I, anno 1885.

(2) Beri Ber., *22*, 2736.a. 1889.

(3) Vedi, p. es., Rimbach, Ueber die Beziehungen zwischen Lichtbrechung und chemischen Zusammensetzung der Körpen (nel trattato del prof. Landolt), e la mia Nota: A proposito di un recente trattato, ecc. Atti R. Istit. Veneto, tom. *59*, p 2.a, 211, 1899.

« In questa combinazione (solfocianato di fenile) l' unione del gruppo S = E = N *dotato di forte potere rifrangente produce diremo così, un esaltamento della rifrangibilità: questo fenomeno è assai analogo all'altro messo in rilievo da uno di noi, dell'aumento di rifrazione quando al gruppo benzolico si unisce una catena laterale non satura e per un atomo di carbonio non saturo »* [1]. E su questo io insisteva nel 1886, tre anni prima cioè che l'Eykman pubblicasse i suoi lavori. Anche la parola « *esaltamento* » tradotta in tedesco è rimasta nella scienza, del che sono veramente lieto [2],

Come anche fui io il primo che misi in evidenza che nei nuclei eterociclici l'elemento estraneo produce una *depressione* del potere rifrangente e dispersivo, importante a notarsi adesso che su questa depressione si lavora e si specula. riproducendosi delle idee da me e dal Carrara già emesse sino dal 1894 [3]. Finalmente poi debbo aggiungere, giacchè siamo a discorrere della storia della spettrochimica. che si deve alle indagini mie e dei miei allievi d'aver dimostrato come nell'idrogenazione dei nuclei condensati, l'entrata dei primi due atomi di idrogeno p. es. nel nucleo naftalico o antracenico è sufficiente a fare sparire l'aumento del potere rifrangente dovuto alla presenza degli atomi di carbonio Gladstone-Nasini, o se vogliamo all'unione immediata di due gruppi fortemente rifrangenti e dispersivi. E mi propongo di esaminare alcuni dei lavori più recenti su questi argomenti in quanto han relazione colla costituzione dei nuclei condensati e di quelli eterociclici.

(1) R. Nasini e A. Scala, Sulla rifrazione molecolare dei solfocianati degli isosolfocianati e dei tiofene. Rend. R. Acc. Lincei, 1886, pag. 617 (seduta del 20 giugno 1886).

(2) Già mi occupai di questo argomento. a proposito di due Note del Brühl, Die optische Wirkungen aneinander (konjugirter) ungesättigter Atomgruppen (Berl. Ber. XL. 878 e 1153. 1907). nella mia Nota: Azioni ottiche di gruppi atomici non saturi in immediata vicinanza. Gazz. chim. *37*. 2.a 1907.

(3) R. Nasini e G. Carrara, Sul potere rifrangente dell'ossigeno. dello zolfo e dell'azoto nei nuclei eterociclici. Gazz. chim. *24*. p. 1ª, 206. a. 1894.

Sulla presenza dell' uranio in rocce italiane
Graniti dell'isola di Montecristo e tufo radioattivo di Fiuggi.

Nota di R. NASINI e di F. AGENO.

La pubblicazione dell'interessante Nota del prof. F. Millosevich: *Zeunerite ed altri minerali dell'isola di Montecristo* ([1]), ci spinge a far note alcune esperienze da noi eseguite già da varii anni e riguardanti la presenza dell'uranio in rocce italiane ([2]).

Minerali di uranio in Italia e, in genere, rocce contenenti uranio, sembrava non esistessero; o almeno non si trovava nessuna indicazione, sia nei trattati di mineralogia sia in alcuni lavori riassuntivi. Nondimeno, Matteo Spica, sino dal 1894, in una sua Memoria intitolata: *Intorno all'analisi di un minerale di molibdeno e sull'esistenza di un tetramolibdato ferreo* ([3]), analizzando alcuni minerali di molibdeno provenienti dalla regione metallifera di Stilo in Calabria, in una sostanza gialla di aspetto ceroso, asserisce di aver trovato il 50 % circa di uranio e il 30 % circa di molibdeno, da cui risulterebbe la composizione $U_2O_3 . 3MoO_3$, ossia quella di un trimolibdato di uranio. Ma il prof. Panichi, nella sua Nota: *Molibdenite ed altri minerali di Bivongi e di Pazzano* ([4]), riscontrò pure une sostanza analoga a quella descritta dallo Spica; però, esaminandone la radioat-

([1]) Gazz. Chimica, XXIV, i. 1894, pag. 97.

([2]) Rend. Acc. Lincei, vol. XXI, 1, pag. 594. Seduta del 5 maggio 1912.

([3]) Queste ricerche furono annunziate all'Accademia dei Lincei nella seduta del 7 novembre 1909 (Rend. Acc. Lincei, 1909, 2; pag. 312); ma la relativa Nota non venne mai pubblicata. Un cenno di esse si trova però nella Nota pubblicata da uno di noi (Nasini) con M. G. Levi, intitolata: Sopra la radioattività di materiali italiani, comparsa nella Gazzetta Chimica, anno XL, part. II, 1910. Viene detto in questa Nota, a proposito dei materiali esaminati: « quelli dell'isola di Montecristo ci vennero cortesemente inviati dall'Amministrazione della Casa Reale per ordine diretto di S. M. il Re. Essi presentavano speciale interesse per la presenza, intravveduta in materiali dell'isola stessa dal prof. G. Roster, di tracce di uranite, che, come è noto, è fosfato di uranio e di rame ». In nota a piè di pagina è poi detto: « Questo granito contiene rame e tracce di uranio: vedi a tale proposito: R. Nasini e F. Ageno, Sulla presenza dell'uranio in rocce italiane (Rend. Acc. Lincei, 1909).

([4]) Rend. Acc. Lincei, XX, 2, 1911, 654. Seduta del 3 dicembre 1911.

tività, la trovò piccolissima, e potè stabilire che non si tratta certo di un composto di uranio. Ma poichè assoluta sicurezza non vi è che lo Spica e il Panichi abbiano avuto tra le mani l' identica sostanza così altri studii sui minerali di quell'importante regione sarebbero certo desiderabili.

Allorchè uno di noi (Nasini) cominciò i suoi studii per indagare se esistano in Italia rocce o minerali molto radioattivi da cui potesse ricavarsi il radio o altro elemento simile, si rivolse naturalmente a ricercare se vi erano rocce contenenti uranio e, da principio, proprio nulla fu trovato nella letteratura ; confessiamo che sfuggì la Memoria dello Spica, giacchè, tanto dal titolo di essa, quanto dall'indice della Gazzetta, nulla appariva che si riferisse all'uranio. invece si ebbe la fortuna — per puro caso — di esumare un lavoro di G. Roster, in cui si parla della presenza dell'uranio nei graniti dell'isola di Montecristo. Crediamo utile di riportare per intero questa breve Nota, pubblicata sino dal 1876 col titolo: *Note mineralogiche su l' isola d'Elba*, del dott. Giorgio Roster, parte 1ª, 1875 (1): « *Uranite.* Formula : $U_2Ph_2O_8$, $U_2H_2O_4$, CuH_2O_2 , $4H_2O$. Sist. crist. dimetrico. Da « un saggio di granito dell'isola di Montecristo, che ebbi in dono dal « sig. Foresi, fra cristalli di ortose che spiccano sulle pareti di una « piccola geode, si mostra un minerale assai raro, nuovo affatto per « le nostre isole dell'Arcipelago e forse per l'Italia ; voglio dire l'Ura- « nite o fosfato cuprifero di uranio.

« Il minerale può riconoscersi anche al solo guardarlo, avendo « l'apparenza caratteristica della specie a cui appartiene. Somigliantissimo agli esemplari di Johanngeorgenstadt in Sassonia, è, come « quello, cristallizzato. I cristalli, piccoli e resi tabulari per il grande « predominio delle basi, sono dicroici, di splendore adamantino e « di un vago color di mela, volgenti alcuni al giallo. Le lamine sono « alquanto flessibili e assai facili a sfaldarsi nella direzione della « base.

« Nel tubo chiuso svolge acqua. Al cannello fonde annerendo e « colora in verde la fiamma. Con sale di fosforo, perla leggermente « azzurrognola. Sul carbone e con soda, tenuissimo globetto di rame.

(1) Bollettino del R. Comitato geologico d'Italia, anno 1876, pag. 317.

« La soluzione con ammoniaca dà precipitato fioccoso e giallastro, e,
« sotto l'azione tanto dell'acido solfidrico quanto del ferrocianuro di
« potassio e degli altri reagenti, offre principalmente le proprietà dei
« sali di uranio e, in tenuissima misura, anche quelle del rame: non
« però quelle della calce, che dovrebbesi trovare qualora si trattasse
« di calcouranite.

« Altre prove non ho potuto fare, causa la tenuità della materia;
« ma quelle tentate parmi sieno sufficienti a non lasciar dubbio sulla
« vera natura del minerale che ho scoperto nel granito di Monte-
« cristo »

È probabile che i cristalli esaminati dal prof. Millosevich sieno uguali o molto simili a quelli studiati dal Roster.

Avuta notizia della presenza di questo minerale uranifero, pensammo subito che nell'isola di Montecristo potessero trovarsi altri minerali più ricchi di uranio e che ci fosse la speranza di trovare anche minerali molto radioattivi: eventualmente pechblenda, autunite ed altri adatti per la estrazione del radio. E subito fu fatta domanda a S. M. il Re perchè volesse permetterci l'accesso nell'isola, e, intanto si compiacesse di far mettere a nostra disposizione alcuni dei minerali dell'isola stessa. S. M. il Re accolse benevolmente l'una e l'altra domanda, del che fummo e siamo a Lui profondamente grati e subito dalla Amministrazione della Real Casa ci fu inviata una ricca raccolta delle più importanti rocce di Montecristo, che furono immediatamente esaminate dal punto di vista della loro radioattività. Veramente, questa — contro le nostre speranze — non fu trovata molto grande, bensì dello stesso ordine di quella di altre rocce di analoga natura o di natura diversa: maggiore radioattività, ad es., presentano le trachiti e i tufi del M. Amiata, e molte rocce vulcaniche dei Monti Cimini. Riportiamo qui i risultati delle nostre ricerche, già riferiti nella sopra citata Nota di R. Nasini e M. G. Levi. Le misure furono eseguite con un elettroscopio a campana di Elster e Geitel avente una capacità elettrica di cm. 14,5. Per ogni prodotto viene data la dispersione in volt-ora prodotta nell'apparecchio da 125 gr. di sostanza polverizzata e secca, ed inoltre i valori, in ampères, delle intensità della corrente di saturazione provocata nell'apparecchio stesso:

	Volt-ora	ampere
Granito di Montecristo rossastro. . . .	15	67×10^{-15}
» con tracce di sostanze verdastre	10,5	47×10^{-15}
» a struttura porfirica	7,6	34×10^{-15}
» a struttura compatta	1,0	$4,4 \times 10^{-15}$
» metamorfico per contatto . . .	12,0	$57,7 \times 10^{-15}$

È nel granito a struttura porfirica che apparivano, o almeno apparivano meglio, le macchie verdognole della mica di uranio. Cercammo di accumulare il materiale che ci pareva più adatto, lo portammo in soluzione con acido cloridrico concentrato, e dal precipitato del terzo gruppo ricercammo l'uranio servendoci di vari metodi e principalmente di quello consigliato anche dallo Spica, facendo cioè digerire con carbonato ammonico e ricercando poi l'uranio con acqua ossigenata e con ferrocianuro potassico. Avemmo sempre resultati positivi, come li avemmo anche positivi attaccando circa due chilogrammi di roccia. Restava quindi accertata la presenza dell'uranio nei graniti di Montecristo.

Data però la piccola radioattività delle rocce, e l'esiguo contenuto in uranio dovuto a disseminazioni della mica uranifera, non credemmo utile di proseguire ulteriormente questi studi nè di recarci a fare esplorazioni sul posto. A tutto ciò devesi aggiungere anche il fatto che uno di noi, avendo lasciato l'Università di Padova per quella di Pisa, dovette interrompere parecchi dei lavori in corso. Non escludiamo che altri minerali a più grande contenuto in uranio — e anche, eventualmente, radiferi — possano trovarsi nelle rocce di Montecristo, come lo suppone anche il Millosevich: e per quanto le esperienze da noi fatte non sieno molto incoraggianti, pure qualche saggio più esteso, e su rocce scavate a maggior profondità, sarebbe desiderabile.

Accertammo poi la presenza dell'uranio nel tufo radioattivo dal quale scaturisce la celebre acqua di Fiuggi, nel quale tufo sono pure contenuti rame, titanio, vanadio, bario, acido fosforico. Questo tufo è molto radioattivo; è, senza dubbio, tra le rocce comuni, la più radioattiva conosciuta in Italia. I resultati di queste indagini furono già pubblicati nella Nota di R. Nasini e M. G. Levi: *Studio chimico-fisico sulla sorgente di Fiuggi presso Anticoli di Campagna* (1).

Pisa — Istituto di Chimica generale dell'Università.

(1) Gazz. chim. italiana. XXXVIII, 1, 1908.

Analisi di una molibdenite di Calabria.

Nota di R. NASINI e di ENRICO BASCHIERI.

La molibdenite in Italia è stata trovata solo in pochi luoghi.

Il Jervis ([1]), senza dire di dove ha tratto le informazioni, la cita in provincia di Torino, a Courmayeur ([1]); a Traversella ([1]), in granuli nella sienite; a Drusacco ([1]), associata alla calcopirite; in provincia di Novara a Quittengo ([1]), associata alla pirite in ganga di quarzo; in provincia di Sondrio ([1]), in scagliette o laminette minute, affatto insignificanti, nel granito al Bolladore presso Sondalo; in provincia di Cagliari ([2]) ad Assemini ([2]), rarissima; a Villaputzu, associata al quarzo ([2]). In Piemonte la molibdenite venne scoperta per la prima volta verso l'anno 1856 dall' illustre mineralogista Quintino Sella, a Macchetto (Vallone di Rialmosso, comune di Quittengo Biella) e presso Traversella.

Lo studio chimico della molibdenite del Biellese è stato fatto da A. Cossa ([3]) e, recentemente, anche dallo Zambonini ([4]).

In Toscana, questa specie fu menzionata da Giuseppe Giuli ([5]) nella miniera del Bottino presso Serravezza nelle Alpi Apuane; però il d'Achiardi ([6]) pone in dubbio la sua esistenza, inclinando piuttosto a credere essere il Giuli caduto in equivoco con la boulangerite compatta, che per il suo colore e per la sua particolare lucentezza somiglia molto alla molibdenite. La molibdenite è stata trovata inoltre al M. Somma, sempre associata alla galena ([7]); alle Isole dei

([1]) G. Jervis, I tesori sotterranei dell' Italia, voi. I, pag. 84, 123. 126, 133, 219. Torino, 1873.

([2]) G. Jervis, I tesori sotterranei dell' Italia, vol. II. pag. 36-180.

([3]) Sulla molibdenite del Biellese. Atti Regia Accad. dei Lincei, Transunti, 1877 (3a), 1. 206.

([4]) I. Zambonini, Ueber die Drusenmineralien des Syenits der Gegend von Biella. (Zeitschr. f. Krystallographie u. s. w. XL Band, 2 u 3 Heft). Pag. 211. Leipzig, 1905.

([5]) Giuseppe Giuli, Staz. miner. Tosc. 1842.

([6]) A. d'Achiardi, Mineralogia Toscana, 2,323. Pisa 1873.

([7]) G. Freda, Breve cenno sulla composizione chimica e sulla giacitura della molibdenite ecc., del M. Somma. Rend. della R. Acc. delle Scienze Fis. e Matemat. di Napoli, fascicolo II, novembre 1883.

Ciclopi [1] nel basalto, molto rara, ed infine in Sardegna nel vallone Ospe, non lungi da Oliena [2].

Della presenza di molibdenite presso Bivongi in Calabria dava notizia il Cortese nel 1894 [3], e questa molibdenite fu analizzata da M. Spica [4].

La molibdenite di Bivongi è stata recentissimamente studiata dal prof. U. Panichi [5].

Pure proveniente dalla Calabria e dalla stessa regione metallifera di Stilo è il campione da noi esaminato.

In esso la molibdenite è disseminata nel quarzo, associata ad ocra molibdica formatasi, secondo ogni probabilità, in seguito a decomposizione del solfuro di molibdeno. Si presenta sotto forma di laminette facilmente sfaldabili, di splendore metallico, colore bleu grigio; sulla carta lascia il caratteristico tratto verde-giallastro. Quasi tutti gli autori affermano [6] che la molibdenite, anche se ridotta in lamine molto sottili, riesce perfettamente opaca; solo il Knop [7] dice di aver notato in questo minerale la trasparenza verde porro, con cui sarebbe in rapporto la traccia verde-giallastra lasciata dal minerale sulla carta.

Noi abbiamo potuto con certezza osservare che le laminette, ridotte convenientemente sottili ed osservate al microscopio, appaiono realmente colorate in verde-porro; ed inoltre, a nicol incrociati ed a luce parallela, appaiono completamente estinte, e ciò d' accordo

(1) A. Silvestri. Sulla molibdenite delle Isole dei Ciclopi. Boll. Acc. Gioenia di Scienze Naturali di Catania. fasc. XXXII, 19 marzo 1893.

(2) D. Lovisato, Contributo alla mineralogia sarda. Rend. Acc. Lincei, pag. 258, 4 aprile 1886. Roma.

(3) Descrizione geologica della Calabria, pubblicata a cura del R. Ufficio Geologico. Roma. 1895.

(4) M. Spica, Intorno all' analisi di un minerale di molibdeno ecc. Gazzetta chimica XXIV, 1, 1894, pag. 97.

(5) U. Panichi, Molibdenite ecc. Rend. Acc. Lincei, XX, 2, 654, dicembre 1911.

(6) Citiamo fra gli altri: Dana, The System of Mineralogy, pag. 41, New York, 1892: C. Hintze. Handbuch der Mineralogie, erster Band, Dritte Lieferung, pag. 410 e segg., Leipzig, 1899.

(7) Neues Jahrb, (1856), 46.

con la sfaldatura basale e con la cristallizzazione esagonale del minerale (1).

Una determinazione del peso specifico eseguita col picnometro alla temperatura di 15° 8 C., dette il valore 4.62, che assai si avvicina a quello medio trovato dal Cossa (2) su quattro determinazioni : 4.70.

I caratteri chimici del minerale concordano con quelli generalmente ammessi per la molibdenite, e cioè: al cannello ferruminatorio è infusibile; colora la fiamma in giallo verde; anche per aggiunta di aria calda è infusibile, sia nella fiamma di ossidazione sia in quella di riduzione: tuttavia, con ossigeno, fonde, formando vapori bianco giallastri ed un deposito cristallino bianco (3). In un crogiuolo aperto dà vapori solforosi ed un sublimato giallo pallido di MoO_3; anche sul carbone dà vapori solforosi, e lo ricopre di una polvere bianco-giallastra a caldo, bianca a freddo. Fondendo con nitrato potassico, si ha una viva reazione, con fenomeno luminoso; sciogliendo la massa fusa nell'acqua, si ha una soluzione incolora la quale, trattata con acido cloridrico e zinco, oppure con cloruro stannoso, diventa successivamente azzurra, verde e bruna. È pochissimo solubile in acido solforico concentrato e bollente o, in acido cloridrico; si scioglie invece bene nell' acqua regia e viene ossidato dall' acido nitrico, con formazione di MoO_3. In corrente di cloro si scompone completamente, con formazione di cristalli grigi di pentacloruro.

Oltre a queste reazioni, già note, abbiamo osservato che la molibdenite si scioglie in idrato potassico a caldo; ed inoltre che, facendo agire clorato potassico in soluzione su polvere di molibdenite a caldo (4), la temperatura durante il riscaldamento rimane stazionaria circa a 87, ma non si avverte alcuna reazione sensibile. Filtrando, però, dopo alquanto tempo il liquido filtrato dà reazione

(1) La cristallizzazione della molibdenite fu per un certo tempo dubbia, ed essa fu ritenuta esagonale o monoclina ed anche rombica; ma dopo gli studi di Kenngot (Uebers. miner. Forsch., 1855 — 105), quasi da tutti viene considerata esagonale.

(2) loco citato.

(3) G. Spezia. Groth's Zeitschr. 14, 503.

(4) In modo simile a quanto ha fatto lo Spezia per la pirite. Vedi : Azione chimica del clorato di potassio sulla pirite e sull' hauerite. Rendic. Acc. delle Sc. di Torino, volume XLIII, 5 aprile 1908.

manifesta di solfato con cloruro baritico. In solfuro sodico invece a caldo, la molibdenite appare affatto insolubile, pur prolungando il riscaldamento per parecchie ore.

Il minerale, posto in soluzione di cloruro d'oro, si ricopre di uno strato di oro metallico, e ciò conformemente a quanto ha trovato il Cossa ([1]). Invece non siamo riusciti ad osservare che esso si ricopra, sia pur lentamente, di rame in soluzione di solfato di rame, come riporta l'Hintze ([2]).

L'analisi qualitativa dei minerale non rivelò in esso la presenza di altri elementi, oltre lo zolfo e il molibdeno.

Masataka Ogawa ha recentemente pubblicato due note ([3]) su alcuni minerali del Giappone, reinite e molibdenite, nei quali avrebbe trovato la presenza di un nuovo elemento, il nipponio, cui competerebbe il peso atomico 100, cioè dell'elemento la cui esistenza e proprietà erano state prevedute dal Mendeleieff.

Il metodo da lui seguito nell'esaminare se nella molibdenite fosse contenuto il nuovo elemento, è il seguente:

Il minerale, polverizzato, fu bruciato all'aria fino a che non mandava più vapori solforosi. Il residuo, giallo a caldo e giallo-verdastro pallido a freddo, fu posto a digerire con soluzione diluita di ammoniaca. Quindi la porzione insolubile in ammoniaca fu posta a digerire con acido cloridrico diluito, e la soluzione venne filtrata dalla parte indecomposta del minerale.

La soluzione acida fu quasi neutralizzata con ammoniaca: e, dopo saturazione con cloruro ammonico e stare a sè, si formò un precipitato giallo pallido. Il precipitato, apparentemente vanadiato ammonico, fu separato per filtrazione.

Nel filtrato giallo-verdastro venne fatto passare idrogeno solforato, fino a saturazione; ed il precipitato nero, con ciò formatosi, fu filtrato. Il filtrato venne liberato dall'idrogeno solforato per ebullizione, e fu aggiunto allora perossido di idrogeno e ammoniaca.

([1]) loco citato.

([2]) Handb ecc., pag. 411.

([3]) Preliminary note on a new element in thorianite (The Journal of the College of Sc. Imperial University of Tokyo, agosto 1908, art. 15); Preliminary note on a new element allied to molybdenum (Ibid., art. 16).

Gli idrossidi precipitati furono ridisciolti in acido cloridrico diluito e riscaldati aggiungendo iposolfito sodico per separare il ferro. Gli stessi furono filtrati, fusi con una miscela di carbonato sodico e di nitrato potassico, e la massa fusa venne sciolta in acqua.

Dopo decomposizione della soluzione con acido, l'ammoniaca dava solo un piccolo intorbidamento, dovuto apparentemente alla presenza di piccole quantità di alluminio. Riducendo con zinco e acido cloridrico, l'ammoniaca dava un abbondante precipitato in presenza di un eccesso di cloruro ammonico. Lo spettro dell'idrossido così ottenuto e sciolto in acido cloridrico, mostrava le stesse linee di quello osservato nella torianite e reinite. (Lo zinco usato per la riduzione era preparato per elettrolisi di una soluzione pura di solfato di zinco e di ammonio).

La soluzione ammoniacale ottenuta trattando con ammoniaca, il minerale arrostito conteneva anch'essa una porzione dell'elemento in questione. Questa soluzione, dopo acidificazione con acido acetico e separazione dell'acido molibdico come molibdato baritico, non dètte alcun precipitato con ammoniaca: ma, dopo riduzione con zinco e acido cloridrico, l'ammeniaca, in presenza di cloruro ammonico, produsse un precipitato simile a quello ottenuto in eguali condizioni dalla soluzione cloridrica del minerale.

Nel modo descritto abbiamo esaminato 20 gr. circa di molibdenite bene polverizzata; ma non si è mai formato il precipitato caratteristico giallo pallido che l'Ogawa ha osservato nell'esaminare la molibdenite del Giappone. Il residuo della calcinazione del minerale era quasi interamente solubile in ammoniaca; e ciò che rimaneva, era costituito da minerale indecomposto e da tracce minime di ferro, quali si possono acquistare facilmente dai reattivi.

A proposito della purezza che ordinariamente presenta la molibdenite, è da notarsi che il de Grammont (¹) ha osservato nello spettro della molibdenite solo le linee del molibdeno. Fu fatta l'analisi quantitativa del minerale.

Lo zolfo è stato pesato a solfato baritico, e il molibdeno a triossido. Per l'ossidazione dello zolfo fu seguito il metodo consigliato

(¹) Analyse spectrale des minéraux. (Bull. soc. franc. de mineral. 1895, 18,274.

dal Carnot (¹) che consiste nel far passare una corrente di cloro in una soluzione calda di potassa in cui il minerale polverizzato si trova in sospensione.

L'ossidazione del metallo e dello zolfo avviene con molta rapidità, e ben presto tutto è sciolto. Si acidifica con acido cloridrico, si scaccia il cloro scaldando debolmente, e si aggiunge cloruro baritico, lasciando deporre il solfato baritico a temperatura ordinaria, per evitare la precipitazione dell'acido molibdico.

La determinazione del molibdeno come triossido è stata fatta seguendo le norme date dal Treadwell (²).

Dello zolfo fu fatta una sola determinazione: del molibdeno due, avendo nella prima avuto causa di perdita per essere la calcinazione avvenuta a temperatura un po' troppo elevata.

I valori trovati sono riportati nelle colonne I e II; i teorici nella III.

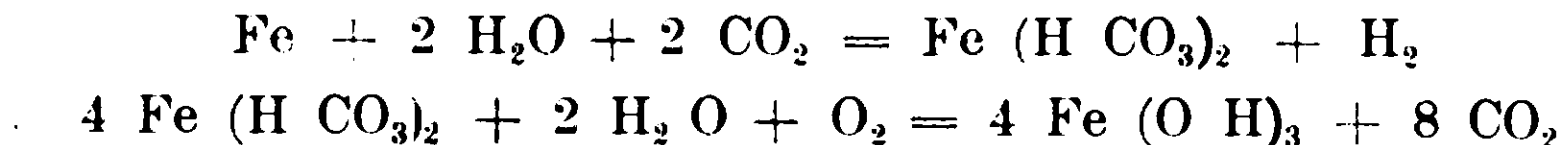
	I	II	III
Mo	57.84	59.30	59.95
S	41.20	41.20	40.04
	99.04	100.50	100.00

Sulla formazione della ruggine
Nota di G. GALLO.

Fino ad alcuni anni fa veniva ammesso senza discussione dai chimici, che l'arrugginimento del ferro fosse dovuto all'attacco dell'acido carbonico.

È questa la così detta teoria acida, che enunciata per la prima volta nel 1871 da Crace Calvert (³) e sostenuta poi da Crum Browm (⁴) e da V. Friend (⁵) spiega la formazione della ruggine mediante le seguenti reazioni:

(¹) A. Carnot. Traité d'analyse des substances minérales, tom. II, pagina 770. Paris, 1904.
(²) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 2, 182.
(³) Manchester Literary and philosophical Society's Transactions 1871.
(⁴) Journal of the Iron and Steel Institute, 1888 129.
(⁵) Journal id. id. (2ᵒ) 1908.

$$Fe + 2\,H_2O + 2\,CO_2 = Fe\,(H\,CO_3)_2 + H_2$$
$$4\,Fe\,(H\,CO_3)_2 + 2\,H_2O + O_2 = 4\,Fe\,(O\,H)_3 + 8\,CO_2$$

e cioè la presenza di traccie di acido carbonico determina la soluzione del ferro sotto forma di sale ferroso, il quale assorbendo l'ossigeno dell'aria o quello disciolto nell'acqua, si ossida subito, con formazione di idrato ferrico ed acido carbonico libero, che può di nuovo reagire sul ferro. Una piccola quantità di acido è quindi sufficiente per trasformare, in presenza di ossigeno e di acqua, una quantità indefinita di ferro in ruggine.

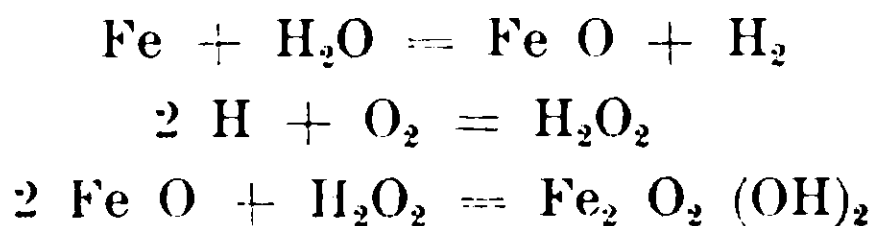
In appoggio di questa teoria Moody (1) pretende di avere conservato del ferro puro a contatto di aria, esente di acido carbonico, e di acqua pura, senza osservare la formazione di ruggine.

Questo fatto è contradetto dalle esperienze di Cushman (2) da una parte, e di Heyn e Bauer (3) dall'altra, i quali hanno dimostrato che la ruggine si può benissimo formare anche in assenza di acido carbonico, e che questo non fa che accelerarla.

Nel 1903 Whitney (4) ha proposto invece la teoria elettrolitica, sostenuta poi da Walker (5), da Cushman (6) e da altri, secondo la quale l'arrugginimento del ferro sarebbe dovuto alla dissociazione elettrolitica dell'acqua in contatto con quello; e cioè un certo numero di ioni $Fe^{\cdot\cdot}$ passa in soluzione, mentre nello stesso tempo un numero proporzionale di ioni $H^{\cdot}$ si depositano sulla superficie del metallo e cedono a questa la loro carica elettrica, separandosi allo stato neutro. Gli ioni $Fe^{\cdot\cdot}$ in presenza degli ioni OH', e dell'ossigeno dell'aria si trasformano, non appena raggiunto il prodotto di solubilità, in $Fe\,(OH)_3$ insolubile, cioè in ruggine, ed il ciclo quindi ricomincia un'altra volta. Però gli avversari di questa teoria sostengono che non è possibile in pratica preparare un'acqua purissima, esente del tutto di acido carbonico e negano perciò la verità della teoria elettrolitica.

(1) Moody — Transaction of the Chemical Society, voi. 89, 1906, p. 729.
(2) Cushman — Rev. de Metallurg. Gen. 1909. Estr. p. 4.
(3) Heyn e Bauer — Id. id. p. 19.
(4) Journ. of the Amer. Chem. Soc. vol. XXV 1903. p. 391.
(5) Iron and Steel Institnte. vol. I, p. 69.
(6) Loc. cit.

Oltre a queste due teorie principali, diverse altre ne sono state proposte; così il Dunstan [1] ed i suoi collaboratori Iowett e Goulding, suppongono che la ruggine sia dovuta alla formazione intermedia di acqua ossigenata, secondo le seguenti reazioni:

$$Fe + H_2O = Fe\,O + H_2$$
$$2\,H + O_2 = H_2O_2$$
$$2\,Fe\,O + H_2O_2 = Fe_2\,O_2\,(OH)_2$$

Però le ricerche sperimentali non hanno mai permesso di svelare la minima traccia di acqua ossigenata, e d' altra parte, secondo Moody (loc. cit.), l'acqua ossigenata purissima non attacca il ferro, e lo stesso ferro invece può arrugginire anche in presenza di ioduro potassico e di altre sostanze che decompongono l' acqua ossigenata.

Infine altri esperimentatori spiegano l' arrugginimento del ferro mediante la teoria bacterica. Il Gainest [2] parla dei gravi danni rilevati nella struttura in ferro di un ponte che attraversa Lake Hauser in Montana, danni che egli dice determinati da un microorganismo la *Gallionella ferruginea* che elimina una secrezione acida, che discioglie il ferro.

È un fatto che molti microorganismi provocano un' azione simile in alcune condutture d' acqua, formando delle masse di ossido ferrico che talvolta possono determinare la perforazione del tubo, ma da altra parte è pure certo che la ruggine si produce anche in un ambiente perfettamente sterile.

Come si vede dunque da questo breve riassunto, le numerose esperienze fatte sull' arrugginimento del ferro, non hanno permesso di decidere definitivamente in favore di una o dell' altra delle varie teorie emesse.

Durante lo studio che ho intrapreso da qualche tempo, su di un elemento reversibile, costituito del sistema:

$$Fe - Fe_2\,(SO_4)_3 - NH_4)_2\,SO - C,$$

ebbi l'occasione di rilevare alcuni fatti, che credo meritino di venire presi in considerazione per la relazione che essi possono avere, in

(1) Dunstan — Transact. of the Chem. Society, vol. 87, 1905, p. 1543.
(2) Gainest. — Journ. Indus. and Engln. Chem. vol. II, n. 4.

molti casi, col fenomeno dell' arrugginimento del ferro, e ciò in base alla teoria elettrolitica.

Come è noto per ogni metallo in contatto con una soluzione salina di un suo sale ed a seconda della temperatura, esiste una tensione di soluzione elettrolitica, nel senso indicato dal Nernst, per cui il metallo tende a passare in soluzione allo stato di ione, e ciò fino a tanto che la pressione osmotica degli ioni già esistenti in soluzione, non faccia equilibrio colla tensione di soluzione elettrolitica del metallo. In queste condizioni si stabilisce una differenza di potenziale fra il metallo, che si carica negativamente, e la soluzione di uno dei suoi sali, e tale che quella, per una data temperatura, dipende solamente dal rapporto $\frac{P}{p}$ fra la tensione di soluzione P, e la pressione osmotica p; questa differenza di potenziale può venire calcolata colla formula generale, dedotta dal Nernst,

$$\pi = \frac{0,0002}{n} T \log \frac{P}{p} \text{ volt}$$

dove n indica la valenza del catione.

Quando sia noto sperimentalmente π, si può dalla stessa formula ricavare il valore di P, poichè:

$$P = p . 10^{\frac{n \pi}{0,0002 . T}}$$

Il valore di P è molto diverso pei diversi metalli, come si può vedere nella seguente tabella: [1]

[1] Carrara. Enc. Chimica, voi I, p. 497.

Metallo	Valenza	Tensione di soluzione in atmosfere a 18°
Zn	2	1.786×10^{19}
Cd	2	0.599×10^{7}
Fe	2	1.068×10^{4}
Pb	2	1.950×10^{-2}
Cu	2	2.228×10^{-19}

Nel caso in cui la pressione osmotica della soluzione p, supera la tensione elettrolitica di soluzione P, degli ioni si deporranno invece sul metallo, il quale si carica in questo caso positivamente, mentre la soluzione rimane caricata negativamente.

Se ora si dispongono i metalli nell' ordine decrescente della differenza di potenziale che si sviluppa fra il metallo e la soluzione di un suo sale, si ottiene la così detta serie di tensione elettrica dei metalli, la quale sta in relazione e nello stesso ordine della tensione di soluzione elettrolitica. Tale serie è anche in stretta relazione con l' energia chimica di ciascuno dei metalli, e perciò colla loro ossidabilità. Questa serie, per i metalli più comuni immersi nella soluzione dei loro solfati, è la seguente:

Mg, Al, Zn, Cd, Fe, Pb, Cu, Hg^{I}, Ag, Pt.

Ma non solo in presenza di una soluzione di un proprio sale un metallo può passare in soluzione allo stato di ione, ma bensì anche in contatto con soluzioni di elettroliti diversi; è ovvio però che la tensione di soluzione elettrolitica con altri elettroliti, sarà diversa da quella che lo stesso metallo può sviluppare in presenza della soluzione di un suo sale.

Per conseguenza la differenza di potenziale che si sviluppa nei singoli casi con lo stesso metallo in contatto con elettroliti differenti, sarà diversa ed essa sarà in ogni modo in relazione col valore della tensione di soluzione del metallo nei singoli casi.

Il metodo più esatto per determinare la differenza di potenziale

fra un metallo e la soluzione di un suo sale è quello di ricorrere al metodo a compensazione di Poggendorff, impiegando l'elettrodo normale di Ostwald a mercurio, calomelano e cloruro potassico, della forza elettromotrice di 0,56 volt a 18°. Però per gli scopi a cui il mio lavoro principale era diretto, era sufficiente per me di stabilire un confronto, nelle identiche condizioni, fra le differenze di potenziale che si sviluppano al contatto del ferro metallico con soluzioni di elettroliti diversi. E perciò ricorrevo ad un sistema semplicissimo costituito di Ferro-elettrolita-Carbone, e misuravo con un voltometro sensibile, la differenza di potenziale esistente fra i due elettrodi Ferro e Carbone. I risultati di queste determinazioni, furono i seguenti:

Dopo 5 ore di contatto a 20°:

1)	Soluz.:	$Fe_2(SO_4)_3$	N/10	= 0,9 volt
2)	»	$FeSO^4$	N/10	= 0,8 »
3)	»	$MnSO_4$	N/10	= 0,6 »
4)	»	$NaCl$	N	= 0,4 »
5)	»	$K_2Cr_2O_7$	N/5	= 0,15 »
6)	»	$CaSO_4$	satura	= 0,4 »
7)	»	$MgCl_2$	N	= 0,4 »
8)	»	Acqua Marcia		= 0,15 »
9)	»	Acqua distill.		= 0,15 »

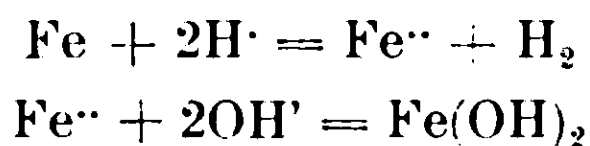
Queste differenze di potenziale si mantengono costanti per tempi abbastanza lunghi di alcuni mesi, mentre dopo poche ore incomincia a deporsi, in fondo alle singole soluzioni, un precipitato giallo rossastro di idrato ferrico, ad eccezione che per la soluzione di bicromato potassico. La superficie dapprima lucente del ferro, va man mano diventando nera opaca, e risulta ricoperta di una polvere nera finissima. Le soluzioni di solfato ferrico e di quello ferroso manifestano inoltre, per un fenomeno di idrolisi, una reazione nettamente acida. Col procedere del tempo la lamina di ferro va man mano consumandosi, e tanto più rapidamente quanto maggiore è la differenza di potenziale nei singoli elementi. Per più lungo tempo si conserva invece inalterato il metallo immerso nella soluzione di bicromato potassico.

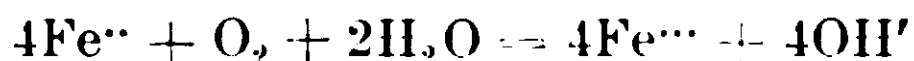
Da queste semplici determinazioni, che saranno completate con

ulteriori e più esaurienti esperienze, mi pare però che si possa dedurre qualche conseguenza intorno alla maggiore o minore facilità di arrugginimento del ferro sia all'aria, sia in presenza di soluzioni di elettroliti diversi.

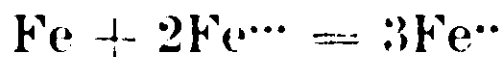
Secondo questi dati gli elettroliti che determinano la massima differenza di potenziale fra il metallo e la soluzione, sono i solfati di ferro ed il solfato di manganese. La presenza dello zolfo nel metallo sia allo stato di solfuro di ferro che allo stato di solfuro di manganese, deve quindi esercitare un'influenza notevole sull'arrugginimento del ferro. Quando infatti uno di questi noduli solforati venga a trovarsi allo scoperto, esso può facilmente, in presenza dell'ossigeno e della umidità, trasformarsi o in solfato di ferro, o in solfato di manganese e perciò si stabilisce tosto una differenza di potenziale notevole fra il metallo inalterato e la soluzione del sale. [1]

In queste condizioni, la formazione della ruggine, deve venire determinata dalle seguenti reazioni:

$$Fe + 2H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + H_2$$
$$Fe^{\cdot\cdot} + 2OH' = Fe(OH)_2$$

il quale precipita non appena sia raggiunto il prodotto di solubilità degli ioni $Fe^{\cdot\cdot}$, e di quelli OH'. Ma se interviene l'ossigeno dell'aria o quello disciolto nell'acqua, l' ione $Fe^{\cdot\cdot}$ viene trasformato in ione ferrico per la seguente reazione:

$$4Fe^{\cdot\cdot} + O_2 + 2H_2O = 4Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 4OH'$$

con formazione successiva di ruggine di colore rosso, in seguito a precipitazione di $Fe(OH)_3$.

E la presenza di ioni $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ nella soluzione, concorre ad aumentare la velocità di soluzione del metallo, per l'altra reazione ben nota:

$$Fe + 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} = 3Fe^{\cdot\cdot}$$

mentre la precipitazione continua di $Fe(OH)_3$ insolubile, fa sì che si mantenga costante la differenza di potenziale fra il metallo e la soluzione.

[1] Non è escluso inoltre che il carbonio del Ferro non venga a costruire, in contatto colla soluzione, la sede di tanti centri di polarità opposta a quella del metallo.

La rapidità quindi colla quale può avvenire la soluzione del ferro, è una funzione della differenza di potenziale esistente fra metallo e soluzione e dipende inoltre dal grado di idrolisi della soluzione stessa.

È noto infatti come il ferro venga attaccato dall'acqua del mare, molto più rapidamente che non dall'acqua dolce: è noto inoltre dalle esperienze di Bresch (¹), e da quelle di Cushman (²) come il bicromato potassico provochi un'azione fortemente ritardatrice sull'arrugginimento del ferro; infine è noto ancora che gli oggetti in ferro fissati con malta di gesso, arrugginiscono molto rapidamente; tutti questi fatti stanno in istretta relazione colle differenze di potenziale che si stabiliscono nei singoli casi fra il metallo e la soluzione dell'elettrolita.

E che la presenza dello zolfo nel ferro possa avere un'influenza notevole nella formazione della ruggine, lo si deduce anche da alcune ricerche analitiche che ho compiuto a tale scopo su 20 campioni di ruggine di epoca diversa; in 12 di essi si è riscontrata la presenza di solfati.

Così si potrebbe spiegare il fatto molte volte constatato che la formazione della ruggine si localizza in alcuni punti, pure trovandosi tutta la superficie del metallo nelle identiche condizioni.

Dalle esperienze di Bresch e di Cushman (loc. cit.) mediante l'impiego del reattivo di Walker (costituito questo da gelatina di agar-agar, con soluzione di fenolftaleina e di ferricianuro potassico) si osserva la formazione di crateri nei quali la colorazione azzurra (punto di attacco) appare nel centro, oppure di coni in rilievo, nei quali la stessa colorazione si produce circolarmente intorno al punto centrale. Molto probabilmente questi punti di diversa polarità, corrispondono alla presenza di solfuro.

È inoltre un fatto noto, che il ferro ottenuto e messo in opera nell'antichità, presenta una resistenza all'arrugginimento ben superiore a quella che non abbia il ferro prodotto oggidì; basti ricordare infatti il celebre pilastro in ferro massiccio che si trova a Kutab

(¹) Bresch. — Rev. de Metallurgie, 1910, pag. 433.
(²) Loco citato.

presso Dehli (India), il quale messo in opera circa 3000 anni fa, si conserva tuttora in uno stato quasi perfetto ([1]).

Io ebbi occasione di analizzare una grappa in ferro ricavata dal Ponte Palatino di Roma, e messa in opera intorno all' anno 181 avanti C. Queste grappe, a forma di E, della lunghezza di 40 cm. e dello spessore di 35 mm., servivano a riunire fra di loro i massi in travertino, ed erano perciò fissate colle loro estremità, mediante piombo, entro ad opportuni fori scavati nella pietra.

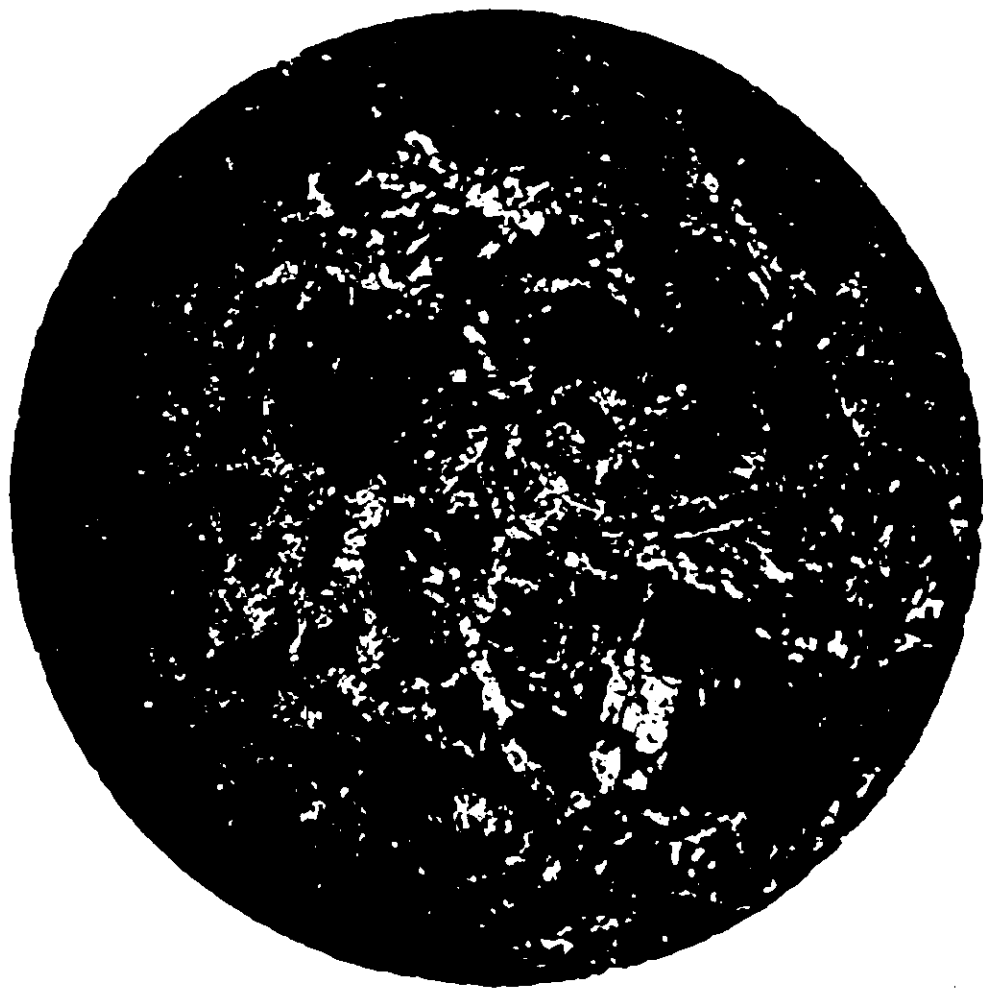
Questo materiale risulta coperto di una crosta nera, uniforme e molto resistente, che all' analisi quantitativa risultò costituita essenzialmente di $Fe(OH)_2$, mentre non si ebbe reazione di solfati. Al di sotto di questa crosta si trova la massa del metallo intatto, il quale ha la seguente composizione:

Per 100 C = 0,314
P = traccie
Si = 0,046
S = 0,011

Il fotogramma annesso dimostra la struttura del metallo all'ingrandimento di 120 D; come si vede, esso risulta costituito essenzialmente di ferrite con poca pertite. Molto probabilmente questa resistenza del ferro all'ossidazione progressiva, sta in relazione col piccolo tenore in zolfo del metallo e ciò si deduce facilmente quando si pensi che in antico la riduzione del minerale di ferro si faceva con carbone di legna, anzichè coi carboni fossili impiegati oggidì, i quali apportano al metallo, con altre impurezze, anche un tenore elevato di zolfo.

(1) Secondo R. Hadfield (Jour. of the Iron and Steel Inst. vol. 85) questo metallo ha la seguente composizione: Carbonio = 0.008 %, Silicio = 0.006, Fosforo = 0.114, Zolfo = 0.006 %.

Colla presenza dello zolfo sta pure in relazione l'arrugginimento rapido che si osserva nelle rotaie nell'interno delle gallerie.

Archbutt (1) ha trovato in una ruggine formatasi su una rotaia che si era dovuta cambiare dopo 3 anni di servizio in una galleria, il 4,22 % di SO_3 ; naturalmente questa proveniva in massima parte dai prodotti della combustione del carbone delle locomotive, ma la sua presenza sta appunto a dimostrare il rapido deterioramente del metallo.

Per la stessa ragione le condutture in lamiera dei prodotti della combustione di tutti i focolari, delle stufe ecc. in presenza dell'acqua si deteriorano con grande rapidità.

Ricordo infine che Huntley (2) riferisce di avere riscontrato nell'interno di una caldaia generatrice di vapore alla London Electricity Supply Corporation, delle numerose bolle, corrispondenti ad un attacco profondo del metallo sottostante, bolle le quali contenevano una polvere nera finissima sospesa in un liquido che risultò essere costituito di una soluzione di solfato ferroso, leggermente acida, sebbene l'acqua di alimentazione della caldaia fosse alcalina.

(1) **Engineering. Vol. 93. 787.**
(2) **Journ. of the Soc. of Chem. Ind. XXVIII, p. 339 (1909).**

Da tutti questi fatti che saranno in seguito meglio coordinati e corroborati da esperienze più rigorose, si può fin d'ora con una certa verosimiglianza concludere che la presenza di solfuri è una delle cause che può determinare, per un fenomeno elettrolitico, il rapido arrugginimento del ferro, e che inoltre la formazione della ruggine procede tanto più rapidamente, quanto maggiore è la differenza di potenziale che viene a stabilirsi tra il ferro e la soluzione di un elettrolita col quale quello venga a trovarsi a contatto.

Laboratorio di chimica applicata ai materiali da costruzione della R. Scuola per gli Ingegneri di Roma.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

Sul comportamento del difeniltrichetone cogli aminocomposti.

Nota I di C. GASTALDI e F. CHERCHI.

Del difeniltrichetone $C_6H_5COCOCOC_6H_5$ si conoscono i prodotti di reazione colla fenilidrazina, coll' idrossilamina e coll' anilina. Noi ci siamo proposti di studiarne il comportamento con altri aminoderivati ed in questa prima Nota riferiamo i risultati avuti coll' O-fenilendiamina, per mezzo della quale ottenemmo due composti: la benzoilfenilchinossalina

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C \!-\!\!-\!\!= C . CO . C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad \| \\ \quad\;\; N . C_6H_4\!-\!N \end{array}$$

e la trifenilcheton-o-fenilendiamina

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CO . C(OH)_2 . C . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad N . C_6H_4 . NH_2 \end{array}$$

La prima si forma per eliminazione di due molecole di acqua a spese dei due gruppi carbonilici vicini:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C{:}O \quad H_2{:}N \\ \qquad\quad | \qquad + \qquad\quad \rangle C_6H_4 \\ C_6H_5 . CO . C{:}O \quad H_2{:}N \end{array} = 2\,H_2O + \begin{array}{l} C_6H_5 . C = N \\ \qquad\qquad | \qquad\quad \rangle C_6H_4 \\ C_6H_5 . CO . C = N \end{array}$$

e la sua costituzione risulta da cio che l' abbiamo pure ottenuta dall' acetato del bromodibenzoilcarbinolo

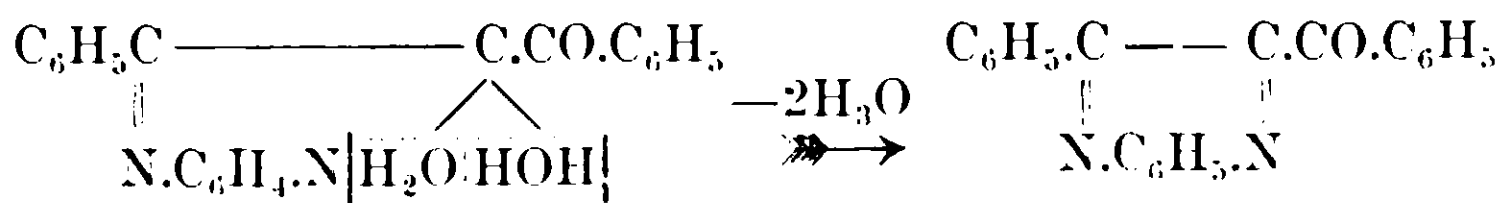
$$\begin{array}{l} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{array} > C < \begin{array}{l} OCOCH_3 \\ Br \end{array}$$

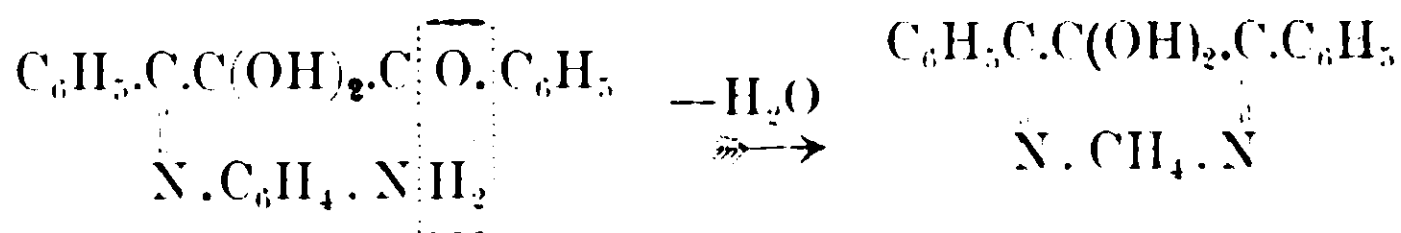
nel quale l' atomo di bromo ed il radicale acetile sono indubbiamente legati all' atomo di carbonio centrale.

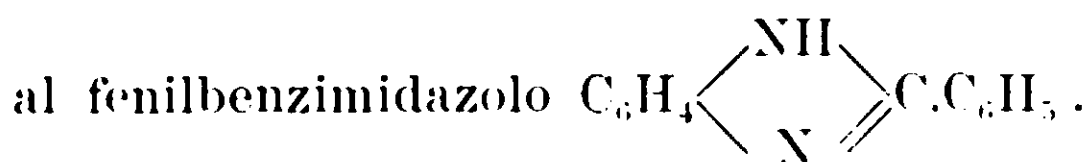
La seconda si forma per eliminazione di una sola molecola di acqua, ma in questo caso il difeniltrichetone reagisce nella forma idrata ed il composto risultante ha pure la forma idrata:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C\;O \qquad\qquad H_2|NC_6H_4NH_2 \\ \qquad | \qquad\qquad + \\ C_6H_5 . CO . C(OH)_2 \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} C_6H_5C{=}NC_6H_4NH_2 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 . CO . C(OH)_2 \end{array}$$

Essendo teoricamente possibile l'eliminazione di due o di una molecola di acqua da questo composto e la formazione, nel primo caso, della benzoilfenilchinossalina di cui sopra:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5C\text{————}C.CO.C_6H_5 & -2H_2O & C_6H_5.C\text{——}C.CO.C_6H_5 \\ \| \quad \diagup\diagdown & \longrightarrow & \| \qquad \| \\ N.C_6H_4.N|H_2O:HOH| & & N.C_6H_5.N \end{array}$$

e nel secondo caso di un composto eterociclico eptatomico:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C.C(OH)_2.C\ \overline{O}.C_6H_5 & -H_2O & C_6H_5.C.C(OH)_2.C.C_6H_5 \\ N.C_6H_4.N\ H_2 & \longrightarrow & N.CH_4.N \end{array}$$

così abbiamo fatto diversi tentativi in detto senso arrivando sempre

al fenilbenzimidazolo $C_6H_4\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.C_6H_5$.

Ha luogo cioè una reazione simile a quella che si verifica secondo Japp e Meldrun [1] trattando il benzoino $C_6H_5CH(OH).COC_6H_5$ con o-fenilendiamina. Siccome d'altra parte il fenilbenzimidazolo fu anche ottenuto da Walther e Pulawski [2] per riscaldamento a 180° dell'acido benzoico con o-fenilendiamina, così è probabile che nel nostro caso il difeniltrichetone subisca prima la scissione acida e dia acido benzoico. È da osservarsi però che nelle condizioni delle nostre esperienze, da acido benzoico ed o-fenilendiamina non si ottenne fenilbenzimidazolo; il quale invece ottenemmo anche dal dibenzoilmetano $C_6H_5CO.CH_2.COC_6H_5$ ed o-fenilendiamina.

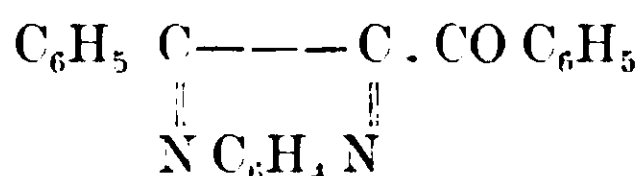
Difeniltrichetone ed o-fenilendiamina.

Il difeniltrichetone $C_6H_5CO.CO.CO.C_6H_5$ venne preparato secondo le indicazioni di Neufville e Pechmann [3] partendo dal dibenzoilmetano $C_6H_5CO.CH_2.COC_6H_5$ trasformandolo prima in bromodibenzoilmetano $C_6H_5COCHBrCOC_6H_5$, poi in acetato di dibenzoilcarbinolo $C_6H_5COCH(OCOCH_3)COC_6H_5$, quindi in acetato di bromodibenzoilcarbinolo $C_6H_5COCBr(OCOCH_3)COC_6H_5$ e riscaldando finalmente que-

(1) Journ. of the Chem. Soc. 57 1043.
(2) Journ. f. Prakt. Chemie [2]. 59, 251.
(3) Berichte, 32 3375.

st'ultimo nel vuoto a 150°, per il che esso perde bromuro di acetile e da il trichetone. Da gr. 200 di acetofenone e gr. 250 di benzoato d'etile abbiamo ottenuto: gr. 100 di dibenzoilmetano, gr. 80 di acetato di dibenzoilcarbinolo, gr. 85 di acetato di bromodibenzoilcarbinolo, gr. 50 di difeniltrichetone, il quale cristallizzato direttamente dalla ligroina anidra (distillata su anidride fosforica) si fonde a 68° (1).

L'azione della o-fenilendiamina fu fatta nelle seguenti condizioni: gr. 9 di difeniltrichetone si sciolgono in 75 cc. di alcool ordinario, alla soluzione alcoolica raffreddata si aggiungono gr. 4,08 di o-fenilendiamina sciolti in 20 cc. di alcool e si raffredda. Dopo qualche ora comincia a separarsi la *benzoilfenilchinossalina*

$$\begin{array}{l} C_6H_5\ C\text{———}C\ .\ CO\ C_6H_5 \\ \quad\quad\ \ \| \quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\ \ N\ C_6H_4\ N \end{array}$$

la quale, raccolta dopo dodici ore e cristallizzata dall'alcool, si presenta in squame appiattite leggermente colorate in giallo, che si fondono a 153°. È insolubile a freddo in etere, etere di petrolio, ligroina, cloroformio ed alcool, discretamente solubile a caldo in alcool e ligroina; non ci risulta che sia già stata preparata.

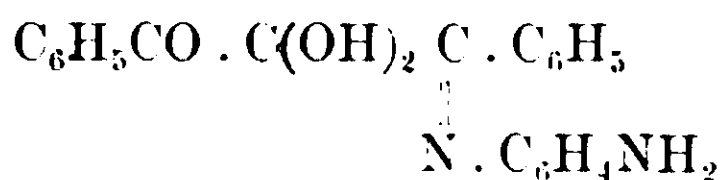
I. Gr. 0,2986 di sostanza fornirono gr. 0,8878 di anidride carbonica e gr. 0,1252 di acqua.

II. Gr. 0,2632 di sostanza diedero cc. 20,4 di azoto (H_0 = 743 mm. e t = 12°) ossia gr. 0.0237751967.

Cioè su cento parti

	trovato		calcolato per $C_{21}H_{14}ON_2$
	I	II	
Carbonio	81.08	—	81.29
Idrogeno	4.66	—	4.51
Azoto	—	9.03	9.03

Dalla soluzione alcoolica dalla quale si è separato detto composto, per diluizione con acqua si ottiene la *difeniltricheton-o-fenilendiamina*

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO\ .\ C(OH)_2\ C\ .\ C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\ N\ .\ C_6H_4NH_2 \end{array}$$

(1) Neufville e Pechmann (loc. cit.) diedero come punto di fusione 70° Wieland o Bloch (Berichte *37* 1524) preparandolo dal bisnitrosodibenzoilmetano trovarono 66°-67°

la quale cristallizzata dal benzolo e poi dall'alcool si presenta in rosette raggiate bianchissime che si fondono a 155°. Questo composto non ancora descritto nella letteratura chimica, è insolubile a freddo in etere, etere di petrolio, cloroformio e ligroina, è invece discretamente solubile a caldo in benzolo ed in alcool.

I. Gr. 0,2304 di sostanza fornirono gr. 0,6163 di anidride carbonica e gr. 0,1163 di acqua.

II. Gr. 0,2451 di sostanza diedero cc. 16,4 di azoto (H_0 = 748,5 mm. t = 13°) vale a dire gr. 0,0191881847.

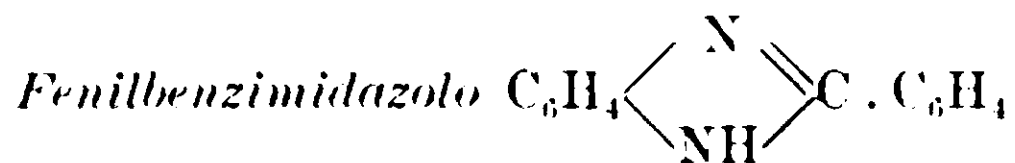
Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{21}H_{18}O_3N_2$
	I	II	
Carbonio	72,95	—	72,83
Idrogeno	5.61	—	5,20
Azoto	—	7,83	8,09

Il rendimento della reazione è di gr. 4 di benzoilfenilchinossalina e gr. 7 di difeniltricheton-o-fenilendiamina.

È da osservare però che operando a caldo ovvero in presenza di alcune gocce di acido acetico, si ottiene quasi esclusivamente la benzoilfenilchinossalina. Quest'ultima l'abbiamo ottenuta anche dall'acetato di bromodibenzoilcarbinolo operando nel seguente modo: gr. 6 di acetato di bromodibenzoilcarbinolo vengono sciolti in un miscuglio di 25 cc. di alcool e 10 cc. di cloroformio, addizionati di gr. 1,8 di o-fenilendiamina sciolta in alcool e quindi lasciati a temperatura ordinaria per dodici ore.

Eliminando parte del solvente la benzoilfenilchinossalina formatasi cristallizza in pagliette che fondono alla temperatura di 153° come quella che si forma nel modo sopra detto.

Fenilbenzimidazolo $C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle C . C_6H_5$

Si ottiene sotto forma di cloridrato sciogliendo gr. 6 di difeniltricheton-o-fenilendiamina in 100 cc. di un miscuglio a parti eguali di alcool ed acqua, aggiungendo 5 cc. di acido cloridrico (d. = 1,19) e riscaldando a bagnomaria per dieci ore. Dopo raffreddamento il cloridrato si separa in aghi bianchi e cristallizzato da acqua ed alcool si fonde a 343°.

Gr. 0,3652 di sostanza fornirono gr. 0,2240 di cloruro d'argento.

Cioè su cento parti: trovato acido cloridrico 15,61, calcolato per $C_{23}H_{10}N_2$. HCl acido cloridrido 15,84.

Il fenilbenzimidazolo $C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle C . C_6H_5$ si libera dal cloridrato per trattamento con ammoniaca e cristallizzato dal benzolo si presenta in aghi bianchi fusibili a 294°. Japp e Muldrum (loc. cit.) danno come punto di fusione di questo composto 285°; Auwers e Meyenburg [1] invece dànno 291°.

I. Gr. 0,2282 di sostanza dettero gr. 0,6730 di anidriee carbonica e gr. 0,1156 di acqua.

II. Gr. 0,1590 di sostanza fornirono cc. 19,35 di azoto (H_0=751 mm. t=13°) ossia gr. 0,0227160343.

Cioè in cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{13}H_{10}N_2$
	I	II	
Carbonio	80,43	—	80,41
Idrogeno	5,63	—	5,16
Azoto	—	14,29	14,43

Il cloridrato di fenilbenzimidazolo $C_{13}H_{10}N_2$. HCl si ottiene pure sciogliendo gr. 6 di dibenzoilmetano in 100 cc. di un miscuglio a parti eguali di alcool ed acqua, aggiungendo a questa la soluzione alcoolica di gr. 2,7 di o-fenilendiamina e riscaldando per dieci ore a bagnomaria. Per raffreddamento si separa in aghi bianchi; tanto questo sale come la base che da esso si può mettere in libertà nel modo sopra indicato, si fondono esattamente alle temperature su riferite.

Sassari — Istituto di Chim. Farmaceutica della R. Università — Febbraio 1913.

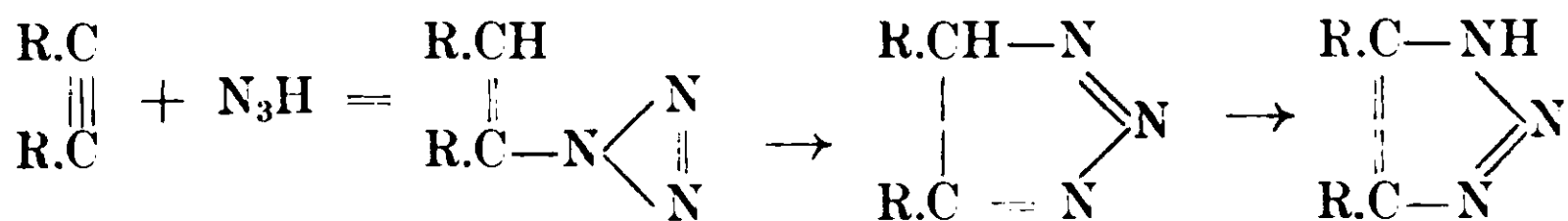
(1) Berichte *24*, 2386

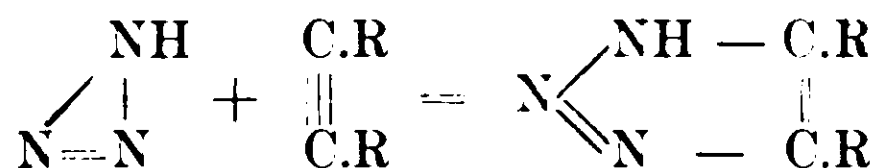
Azione dell'acido azotidrico su gli eteri dell'acido isosolfocianico ed isocianico Costituzione dell'acido azotidrico.

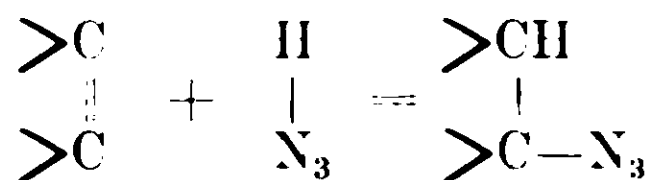
Nota V di E. OLIVERI-MANDALÀ e F. NOTO

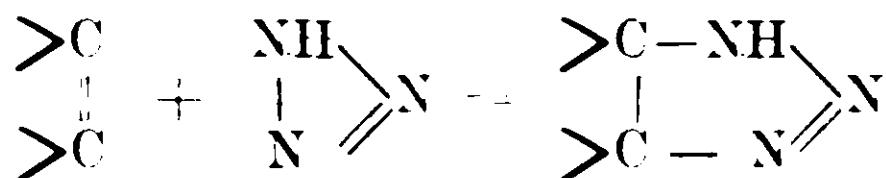
(Giunta il 23 novembre 1912).

Nelle sintesi eseguite finora da uno di noi con l'acido azotidrico e sostanze con legami multipli, si è ammesso che il processo di addizione si compia in due fasi. In una prima fase si scioglie il legame acetilenico per dar luogo alla formazione di un'azide; in una seconda fase l'azide, per la presenza del legame etilenico, si isomerizza formando un anello eterociclico:

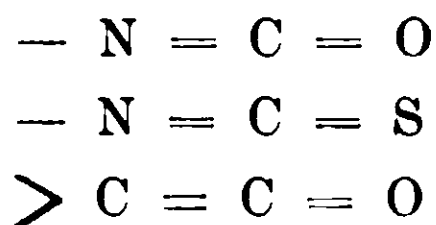
$$\begin{array}{c} R.C \\ ||| \\ R.C \end{array} + N_3H = \begin{array}{l} R.CH \\ \;\;\| \\ R.C-N\!\left\langle\begin{array}{l} N \\ \| \\ N \end{array}\right. \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} R.CH-N \\ \;| \qquad\quad \searrow\!\!\!\!\!\!\!\! > N \\ R.C = N \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} R.C-NH \\ \;\| \qquad\quad > N \\ R.C-N \end{array}$$

Anche l'addizione diretta dell'acido azotidrico, come il comportamento dei diazo-idrocarburi grassi, poteva ugualmente bene spiegare la formazione dei triazoli, dei tetrazoli ecc. dai derivati dell'acetilene, dalle carbilammine, ecc.

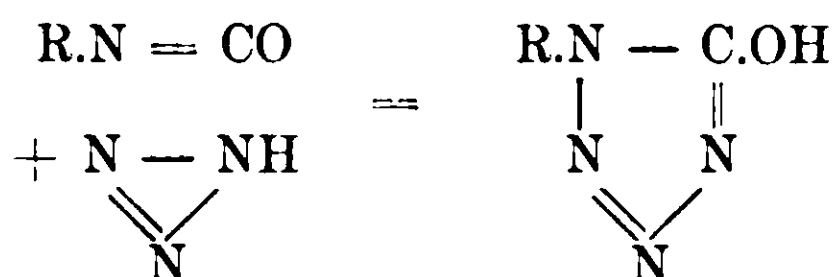
$$\begin{array}{c} NH \\ \diagup \;| \\ N = N \end{array} + \begin{array}{c} C.R \\ ||| \\ C.R \end{array} = N\!\left\langle\begin{array}{l} NH - C.R \\ \qquad\quad \| \\ N - C.R \end{array}\right.$$

Nel caso però di sostanze a legame etilenico, non è indifferente il considerare l'uno o l'altro modo di addizione, in quanto chè, una condensazione nel senso espresso dal primo schema avrebbe condotto alla formazione delle azidi, fermandosi la reazione, per la mancanza di ulteriori legami multipli, alla prima fase:

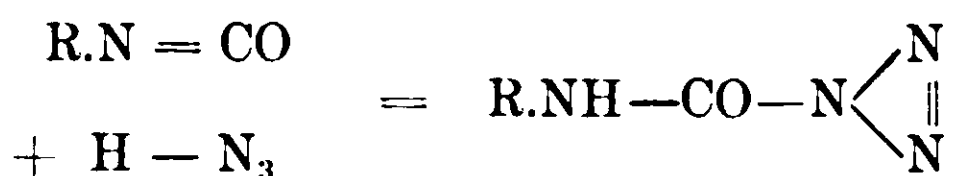
$$\begin{array}{c} >C \\ \| \\ >C \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ N_3 \end{array} = \begin{array}{l} >CH \\ \;\;| \\ >C-N_3 \end{array}$$

laddove, da un'addizione diretta, avrebbero preso origine derivati dell'osotriazolina

$$\begin{array}{c} >C \\ \| \\ >C \end{array} + \begin{array}{l} NH\diagdown \\ \;| \qquad >N \\ N \diagup\!\!\!\diagup \end{array} = \begin{array}{l} >C-NH\diagdown \\ \;\;| \qquad\quad >N \\ >C - N \diagup\!\!\!\diagup \end{array}$$

Questa via, pertanto, ci si presentava, per spiegare il meccanismo col quale si addiziona l'acido azotidrico.

A tale scopo avevamo scelto il bromuro di vinile, l'acido e l'etere cinnamico, lo stirolo, l'acido fumarico, ma nessuna di queste sostanze siamo riusciti a condensare con l'acido azotidrico. Si scelsero allora gli isocianati, i senfoli ed i cheteni, sostanze, le quali per i due doppi legami contigui (zwillings-doppelbildungen) entrano con grande facilità in reazione.

$$- N = C = O$$
$$- N = C = S$$
$$> C = C = O$$

In questa nota descriviamo i risultati ottenuti coi senfoli e con gli isocianati. Da questi ultimi, per azione dell'acido azotidrico si poteva prevedere o la formazione di derivati dell'ossi-tetrazolo:

$$\begin{matrix} R.N = CO \\ + N - NH \\ \diagdown\!\!\diagdown \; \diagup \\ N \end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix} R.N - C.OH \\ | \quad\;\; \| \\ N \quad\; N \\ \diagdown\!\!\diagdown \; \diagup \\ N \end{matrix}$$

o la formazione delle corrispondenti azidi:

$$\begin{matrix} R.N = CO \\ + \; H - N_3 \end{matrix} \quad = \quad R.NH-CO-N\begin{matrix} \diagup N \\ \quad \| \\ \diagdown N \end{matrix}$$

Come unico prodotto della reazione noi abbiamo ottenuto: dall'isocianato d'etile, l'azide dell'acido etil-carbammico e dall'isocianato di fenile l'azide dell'acido fenilcarbammico, identica con quella preparata da Curtius e Hofmann (1) per azione dell' acido nitroso sulla idrazide della fenil-carbamide. Questa reazione viene a chiarire il meccanismo con cui l'acido azotidrico si addiziona, e di più, giacchè si tratta di reazioni blande ed in solvente inerte, è chiaro che la stessa struttura che si attribuisce all'acido azotidrico deve anche attribuirsi alle azidi. O tutti e due debbono avere una catena aperta o tutti e due avere la formula ciclica. Noi però non vediamo la necessità di attribuire all'acido azotidrico, la struttura a catena aperta, proposta dapprima da Angeli (2) e poi da Thiele (3).

(1) Journal Prakt. Chem. 53. 530; 1896.
(2) R. Acc. dei Lincei. Vol. XX fasc. 9, 1° sem. pag. 629
(3) Berichte 44, 2522, 1911.

$$HN = N \equiv N$$

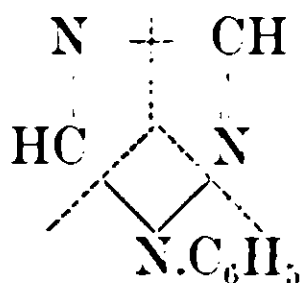
Da una formula ad anello, secondo Thiele, dovrebbe aspettarsi per riduzione la triimide; invece l'acido azotidrico fornisce azoto ed ammoniaca. Questo processo di riduzione si spiega bene, secondo Thiele, quando si ammetta la formula in catena aperta:

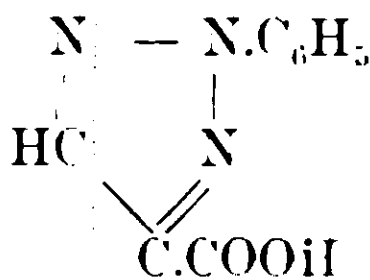
$$HN:N:N \twoheadrightarrow HN:N.NH_2 \rightarrow H.NH_2 + N_2$$

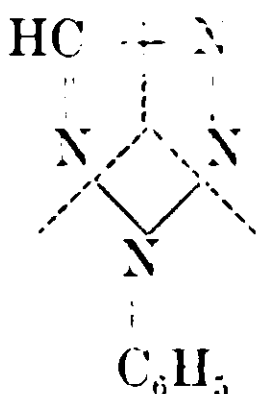
Noi crediamo che ugualmente bene si può spiegare la formazione di azoto ed ammoniaca con una formula ciclica.

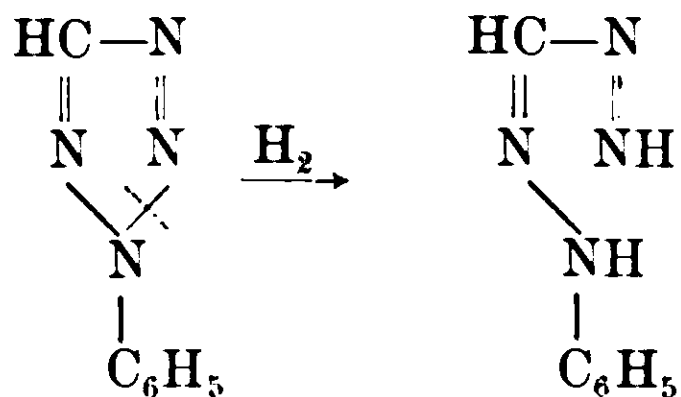
$$HN\langle{}^{N}_{N} \rightarrow H_2N\langle{}^{N}_{NH} \rightarrow NH_3 + N_2$$

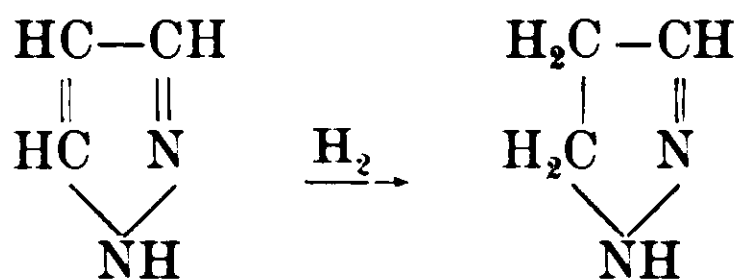
quando si considera che i doppi legami fra gli atomi di carbonio e gli atomi di azoto o fra due atomi di azoto, *che fanno però parte di un nucleo chiuso*, non si comportano, in generale, nei processi di riduzione, come i legami multipli fra gli atomi di carbonio. Dai triazoli, per riduzione, si ottiene anilina e non fenilidrazina, che dovrebbe formarsi nel caso che l'idrogeno si addizionasse al gruppo — C = N —

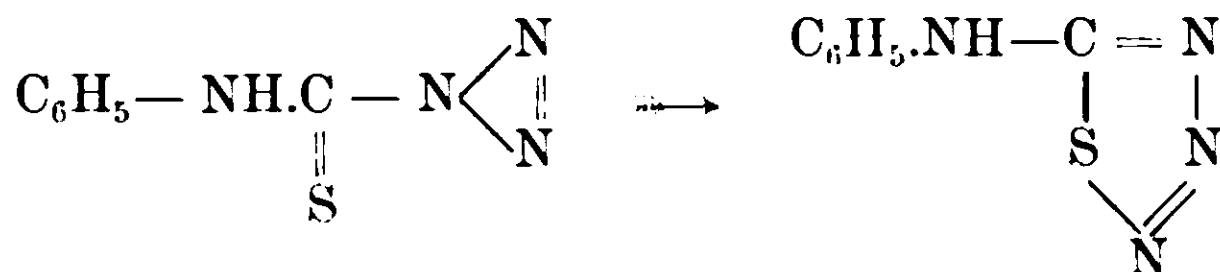
N — CH
HC N
$N.C_6H_5$

Negli oso-triazoli avviene una riduzione secondo lo schema

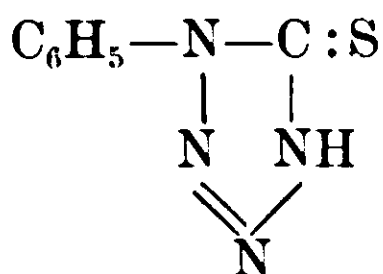
N — $N.C_6H_5$
HC N
C.COOH

Anche l'anilina si ottiene dal fenil-tetrazolo e da altri derivati del tetrazolo stesso

HC — N
N N
N
C_6H_5

i quali possono anche ridursi nel seguente modo:

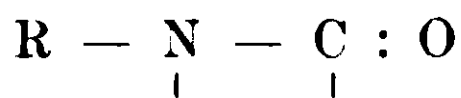
```
HC—N          HC—N
||  ||        ||  ||
N   N   H₂    N   NH
 \ /   ——→     \
  N             NH
  |             |
 C6H5          C6H5
```

Il pirazolo stesso s'idrogena in pirazolina, e l'idrogenazione avviene nell'aggruppamento — CH = CH — e non nel gruppo — CH = N —

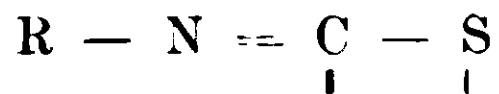
```
HC—CH           H2C—CH
||  ||           |   ||
HC  N    H₂     H2C  N
 \ /    ——→       \ /
 NH               NH
```

Dall'azione del fenilsenfolo su l'acido azotidrico, si ottengono, a seconda la temperatura alla quale si fa avvenire la reazione, due sostanze. Alla temperatura di 40° si ottiene un composto che all'analisi si risultò formato dall'addizione di una molecola di senfolo con una di acido azotidrico; alle temperature di 60° - 70° si sono invece addizionate al senfolo due molecole di acido azotidrico. Per analogia col modo di comportarsi dell'acido azotidrico rispetto agli isocianati, era da prevedersi, dall'azione di esso sul senfolo, la formazione dell'azide corrispondente o di un derivato del triazosulfol, originatosi dalla condensazione del gruppo triazo con l'aggruppamento = C = S

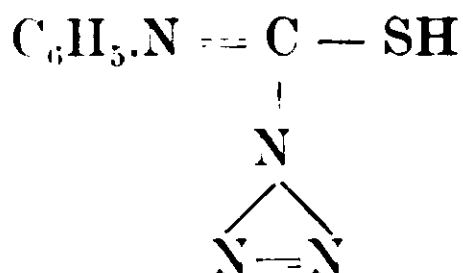
```
                    N          C6H5.NH—C = N
C6H5— NH.C — N<     ||   ——→           |   |
          ||        N                  S   N
          S                             \ //
                                         N
```

Però contro la nostra aspettativa, abbiamo ottenuto la 4 — fenil — 3 — solfo tetrazolina, preparata per altra via da Freund ed Hempel [1], della seguente costituzione:

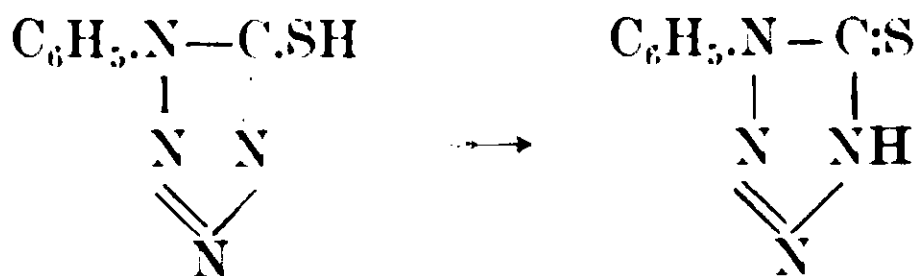
```
C6H5—N—C:S
     |  |
     N  NH
      \\ /
       N
```

[1] Berichte 28, *74*; 1895.

Mentre quindi negli isocianati si è sciolto il doppio legame fra azoto e carbonio

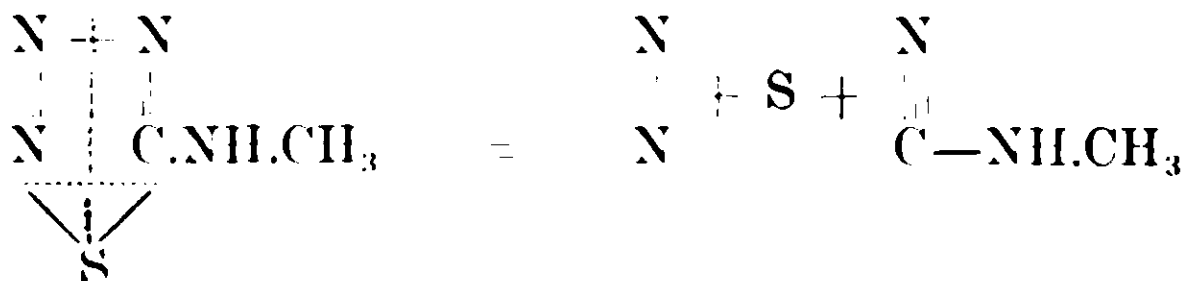
$$R - \overset{|}{N} - \overset{|}{C} : O$$

nei senfoli si è sciolto il legame fra carbonio e solfo

$$R - N = \overset{|}{C} - \overset{|}{S}$$

ottenendosi in una prima fase della reazione l'azide

$$C_6H_5.N = C - SH \quad \text{(con } C - N\!<\!\text{ anello } N{=}N\text{)}$$

la quale poi si isomerizza, nella fenil-solfotetrazolina

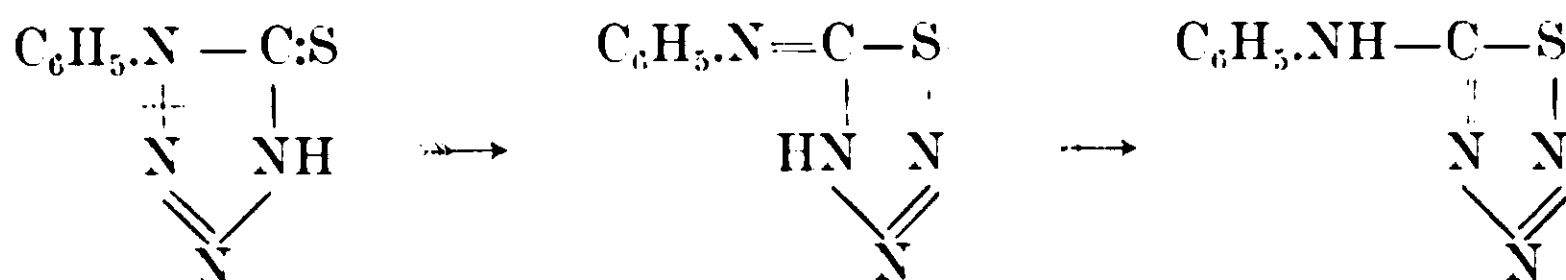
$$\begin{array}{c} C_6H_5.N-C.SH \\ |\qquad\quad \\ N \quad N \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5.N-C{:}S \\ |\quad\ \ | \\ N \quad NH \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N \end{array}$$

É notevole il comportamento che abbiamo osservato quando questa sostanza si scioglie a caldo in solventi che bollono alla temperatura superiore a 100°. Avviene quasi subito e quantitativamente eliminazione di 2 atomi di azoto e di un atomo di S; contemporaneamente formasi la fenil-cianamide, identificata come prodotto di polimerizzazione (trifenil–isomelamina).

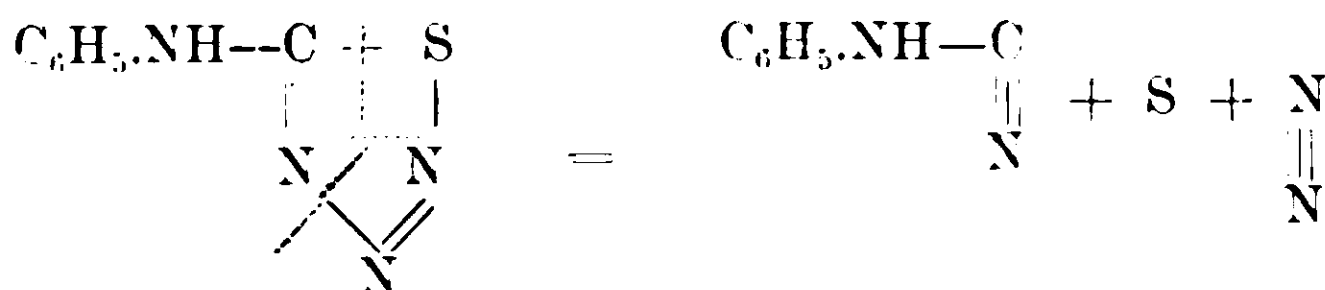
La stessa decomposizione presentano alcuni derivati del triazosulfol. Il metil-amido triazosulfol ([1]), si decompone per ebollizione con acqua secondo l'equazione:

$$\begin{array}{c} N - N \\ |\quad\ \ \| \\ N \quad C.NH.CH_3 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ S \end{array} = \begin{array}{c} N \\ \| \\ N \end{array} + S + \begin{array}{c} N \\ ||| \\ C-NH.CH_3 \end{array}$$

Poichè in nessun caso avviene con tale facilità eliminazione di solfo da sostanze in cui quest'elemento non fa parte del nucleo, per spiegare il meccanismo della reazione si deve ammettere che per l'azione della temperatura, avvenga una transposizione molecolare per

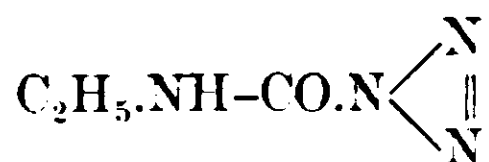
([1]) Freund e Schwarz. Berichte, 29. 2491.

la quale si origina il corrispondente derivato del triazosulfolo, in cui lo S fa parte del nucleo.

```
C6H5.N — C:S          C6H5.N=C—S          C6H5.NH—C—S
     |     |                 |   |                 |   |
     N    NH    ——→        HN   N     ——→          N   N
      \\  /                  \ //                  \ //
        N                      N                     N
```

Da questo composto è facile poi spiegare la decomposizione secondo lo schema:

```
C6H5.NH—C + S            C6H5.NH—C
        |   |                    ||  + S + N
        N / N        =           N        |||
        /\ //                             N
          N
```

PARTE SPERIMENTALE

Azide dell'acido etil-carbammico.

$$C_2H_5.NH\text{-}CO.N\left\langle\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right.$$

Se si mescolano soluzioni eteree concentrate d'isocianato di etile e di acido azotidrico avviene una viva reazione e l'etere entra in ebollizione. Conviene raffreddare con un miscuglio frigorifero o fare lentamente gocciolare una soluzione diluita di acido azotidrico sopra una soluzione eterea egualmente diluita di isocianato. La reazione dopo pochi minuti è completa e la soluzione assume un colore giallo. Scacciato l'etere e l'eccesso di acido azotidrico a b. m. si sottopone il residuo alla distillazione nel vuoto.

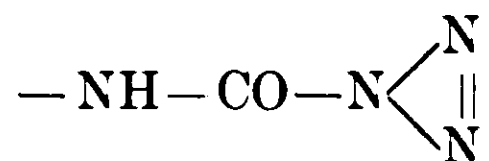
Distilla dapprima ancora dell'acido azotidrico che il liquido trattiene tenacemente ed alla temperatura di 90° ed alla pressione di 28 m/m passa l'azide.

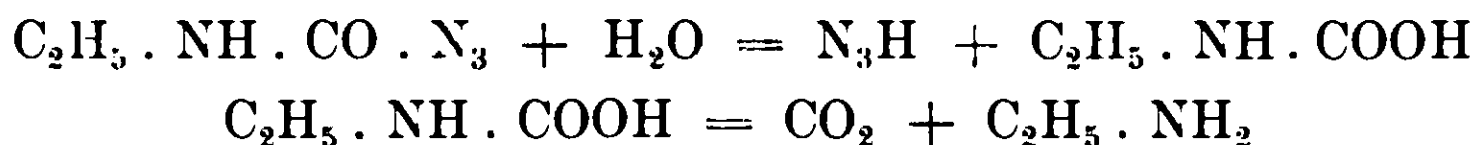
Solidifica fra 10 e 14°, ma bastano tracce minime di acqua per abbassare notevolmente il punto di fusione. Si presenta in grossi cristalli prismatici tabulari striati longitudinalmente.

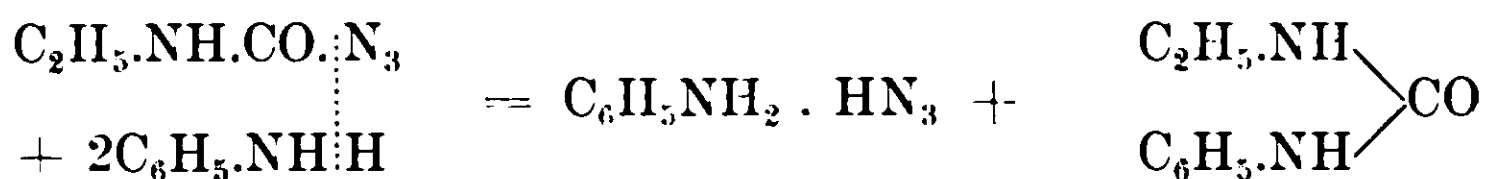
gr. 0,0945 fornirono cc. 38,8 di N a 14° e 758 mm.

N % teorico 49,12 Trovato: 48,80

Il comportamento di quest'azide è analogo a quello che presentano altre azidi che hanno il seguente aggruppamento [1]:

$$-NH-CO-N\langle{N \atop N}$$

In nessuna reazione si ha eliminazione di azoto. Con gli alcali e con l'acqua stessa già a temperatura ordinaria si saponifica, formando etilammina ed acido azotidrico,

$$C_2H_5 . NH . CO . N_3 + H_2O = N_3H + C_2H_5 . NH . COOH$$
$$C_2H_5 . NH . COOH = CO_2 + C_2H_5 . NH_2$$

Con anilina forma acido azotidrico (azotidrato di anilina) ed etil-fenil-urea simmetrica

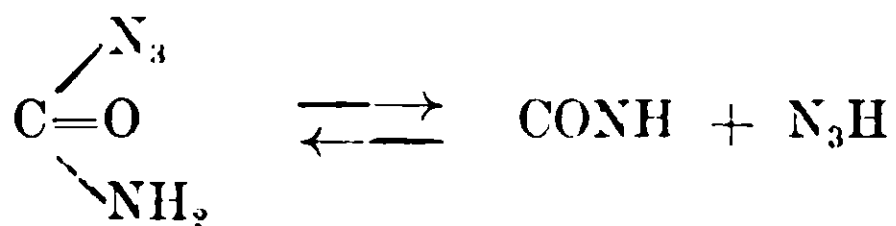
$$\begin{matrix} C_2H_5.NH.CO.\vdots N_3 \\ + 2C_6H_5.NH\vdots H \end{matrix} = C_6H_5NH_2 . HN_3 + \begin{matrix} C_2H_5.NH \\ C_6H_5.NH \end{matrix}\rangle CO$$

Azione dell'acqua — L'azide già a temperatura ordinaria con l'acqua elimina lentamente acido azotidrico. Se si aggiunge un po' di $FeCl_3$ alla soluzione, la reazione cromatica, caratteristica dell'acido azotidrico pei sali ferrici, s'intensifica man mano che la sostanza viene saponificata.

Se si fa bollire la soluzione per un po' di tempo e poi si evapora rimane, azotidrato di etil-ammina. Con gli alcali concentrati a freddo l'azide si decompone quasi istantaneamente e si avverte nettissimo l'odore pungente dell'isocianato, che tosto scompare. Se si riscalda la soluzione alcalina, si sviluppa etil-ammina la quale si identificò raccogliendola in acido cloridrico e preparando il cloroplatinato

gr. 0,2153 diedero gr. 0,0823 di Pt.

Calc. per $(C_2H_5 . NH_2 . HCl)_2 PtCl_4$	Trovato
Pt % 38,92	38,22

[1] Hantzsch e Wagt (Ann. d. Chem. 314; 339 (1901) dimostrarono per l'azide dell'acido carbammico che in soluzione acquosa esiste l'equilibrio:

$$C{\nearrow N_3 \atop {=O \atop \searrow NH_2}} \rightleftarrows CONH + N_3H$$

Azione dell'anilina. — Una molecola di azide e due molecole di anilina sciolti in alcool assoluto si riscaldano per un'ora a b. m. Si evapora poi l'alcool ed il residuo, seccato su lastra porosa, si scioglie a caldo in alcool. Alla soluzione alcoolica calda si aggiunge acqua fino ad intorbidamento. In questo modo per raffreddamento cristallizza in lunghi aghi fondente a 98° la etil-fenil-urèa simmetrica, mentre il liquido filtrato dai cristalli, contiene azotidrato di anilina.

Isocianato di fenile ed acido azotidrico.

Gr. 10 d'isocianato di fenile sciolti in 20 cc. di etere assoluto si aggiungono a gr. 10 (eccesso) di acido azotidrico diluito con un egual volume di etere. Appena mescolate le due soluzioni, la temperatura sale gradatamente e nel corso di pochi minuti il liquido si riscalda di circa 10°. Dopo qualche ora di riposo, comincia a separarsi l'azide in lunghi aghi e la reazione è completa non osservandosi dopo evaporazione dell'etere tracce d'isocianato.

Cristallizzato dall'alcool acquoso, forma lamine bianche, di odore pungente, caustiche. Fonde a 102°-103°.

All'analisi ha dato :

Gr. 0,1030 di sostanza sviluppò cc. 30 di N a 16° e 754 mm.

Calcolato per $C_7H_6N_4O$: N % 34,56.

Trovato : N % 33,53.

Il comportamento di questa sostanza rispetto all'acqua ed all'alcool è stato studiato da Burkhard [1]. Noi abbiamo sperimentato su di essa l'azione degli alcali e degli acidi ed in nessuna reazione si è constatato sviluppo di azoto.

Con gli alcali concentrati a freddo, come avviene con l'acqua a 120°, dà difenil-urea, con l'acido solforico diluito a caldo dà anilina formatasi senza dubbio per idrolisi della difenil-urea.

Azione degli acidi. — Gr. 2 di sostanza si sciolgono in acido solforico diluito e si riscaldano per circa mezz'ora.

Durante il riscaldamento si osserva sviluppo di acido azotidrico e di anidride carbonica.

Si diluisce indi con acqua la soluzione solforica, si alcalinizza e si estrae con etere, il quale, per evaporazione lascia l'anilina, di

[1] Journ. Prakt. Chem., 58, 228, 1898.

cui preparammo il cloridrato che fonde a 190°. All'anilina si trovano mescolate tracce di una sostanza che riduce il nitrato di argento ammoniacale.

Isosolfocianato di fenile ed acido azotidrico a 40°.

L'acido azotidrico reagisce con l'isosolfocianato di fenile, nelle stesse condizioni di temperatura e di concentrazione, molto più lentamente di quando reagisce l'isocianato di fenile. Per completare la reazione bisogna riscaldare per qualche ora alla temperatura di 40-50° in un fiasco a pressione. Il prodotto della condensazione, la fenil-solfotetrazolina, si deposita già durante il riscaldamento in grossi aghi prismatici. Cristallizzata dall'alcool fonde con decomposizione a 141°.

È insolubile a freddo in acqua, poco nell'etere, nell'alcool, nel cloroformio, nella ligroina, solubile nel tetracloruro di carbonio. Riscaldata sulla lamina di platino si decompone mandando un forte odore di carbilammina.

All'analisi:

Gr. 0,0857 di sostanza diedero cc. 23,2 di N a 16° e 754 mm.

Calcolato per $C_7H_6N_4S$: N % 31,46

Trovato: N % 31,28.

Il Freund ha dimostrato che per azione degli alcali la sostanza si trasforma, in un derivato del tetrazolo: il 4 fenil-tetrazol-3 tiol.

```
C6H5 . N——C : S                    C6H5 . N — C . SH
       |    |         alcali              |     ||
       N    NH        ——→                 N     N
        \\ N /                             \\ N /
```

Questo isomero si ottiene con poco rendimento. Noi l'abbiamo preparato decomponendo in soluzione alcoolica con una corrente di idrogeno solforato, il sale di argento della fenil-solfotetrazina. Fonde a 150°. Ciò conferma le vedute di Freund ed Stempel, di considerare le due forme, come isomere e non come tautomere.

Decomposizione della fenil-solfotetrazolina. — Se si scioglie a caldo la sostanza nello xilolo, e si adopera una soluzione concentrata, lo xilolo entra subito in ebollizione. Contemporaneamente si sviluppa azoto, ed il liquido si intorbida per poi diventare di nuovo limpido,

colorato in giallo. La reazione è allora terminata. Si distilla lo xilolo ed il residuo costituito da una massa amorfa bruna, mescolata a S, si estrae diverse volte con alcool a caldo. Dal liquido alcoolico nella massima parte delle volte, per aggiunta di acqua o di ligroina, si separa la sostanza sotto forma di olio. Con l'etere invece precipita quasi pura. Cristallizzata dall'alcool la trifenil-isomelamina fonde a 190°.

Hofmann [1] dà il punto di fusione 185°.

Gr. 0,1028 di sostanza diedero cc. 20,4 di N a 14° e 767 mm.

Calcolato per $(C_7H_6N_2)_3$: N % 23,72

Trovato: N % 23,40.

Cloroplatinato. — Precipita aggiungendo cloruro di platino alla soluzione cloridrica della base.

Gr. 0,2343 di sostanza diedero gr. 0,0583 di Pt.

Calc. per $C_{21}H_{18}N_6 . 2HCl . PtCl_4$: Pt % 25,48.

Trovato: 24,90.

Isosolfocianato di fenile ed acido azotidrico a 70°.

Gr. 5 di fenilsenfolo e gr. 10 di acido azotidrico si riscaldano in soluzione eterea in bagno ad olio per 24 ore alla temperatura di 60-70° in fiasco a pressione. Le pareti del recipiente, terminata la reazione, si trovano tappezzate di fini aghi, che cristallizzati dal cloroformio si presentano invece in forma di piccole squame soffici, lucenti, del punto di fusione 158°-159°. La sostanza è solubile in alcool, solubile a caldo in acqua, insolubile in etere ed in ligroina.

Gr. 0,0630 di sostanza diedero cc. 23,9 di N a 18° e 757 mm.

Gr. 0,0852 » » » 32,0 di N a 17° e 760 mm.

Calcolato per $C_7H_7N_7S$: N % 44,30.

Trovato: N % 43,36 ; 43,50.

La sostanza bollita con una soluzione acquosa concentrata di idrato potassico (1-1) dà senfolo ed acido azotidrico.

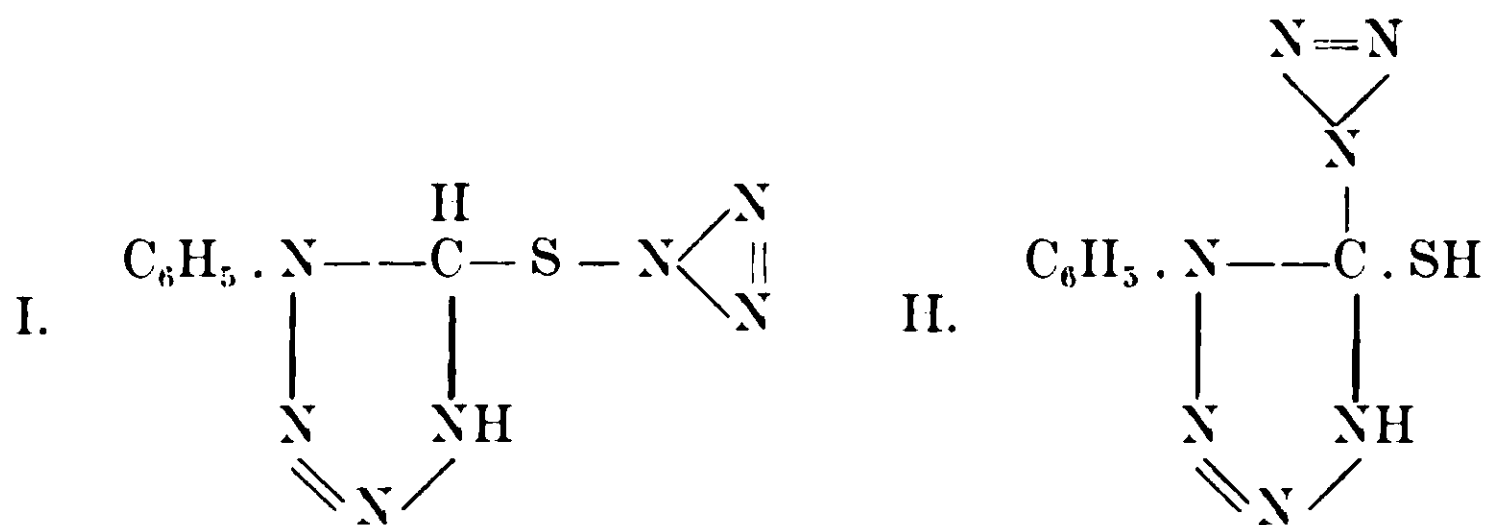
$$C_7H_7N_7S = 2N_3H + C_6H_5 . N : CS$$

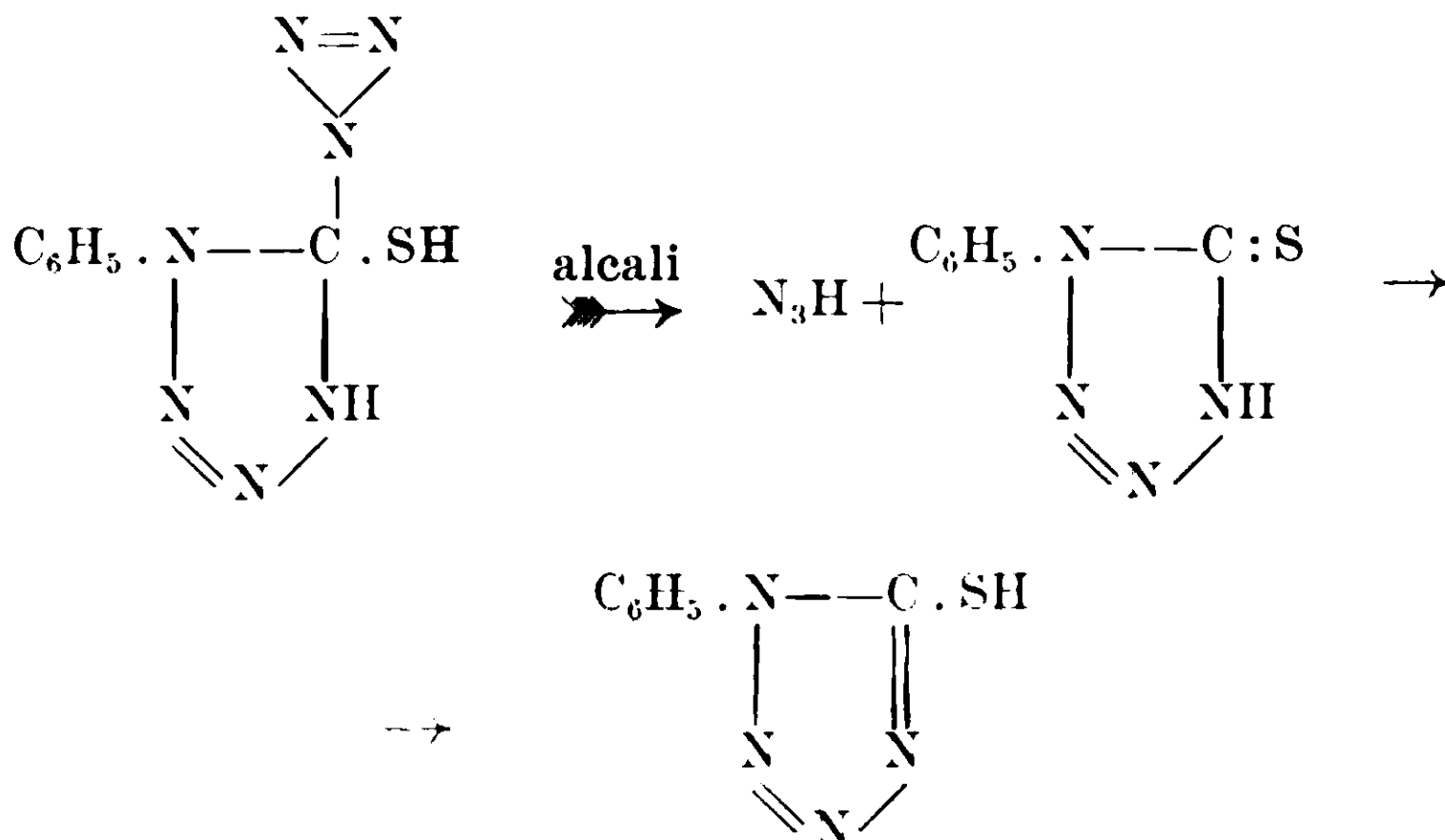
Per azione di una soluzione alcoolica d'idrato sodico elimina solamente una molecola di acido azotidrico e dà il fenil-tetrazol-tiol

$$C_7H_7N_7S = N_3H + C_7H_6N_4S$$

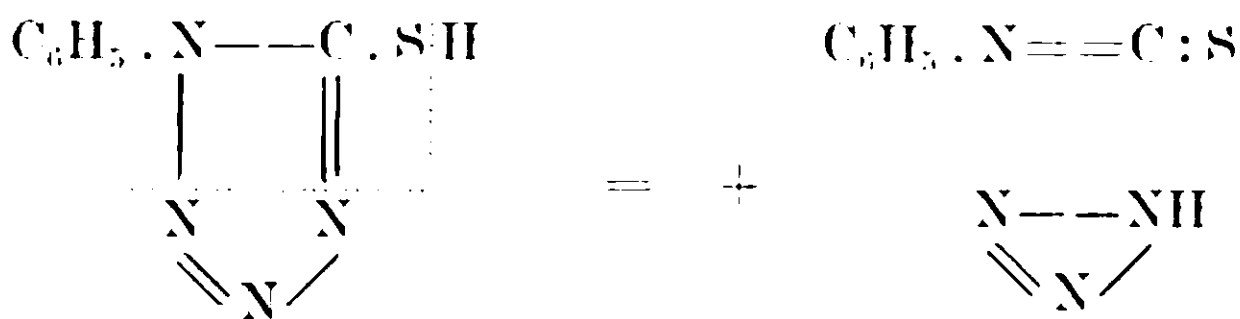
(1) Berichte, 18. 3223 (1885).

Si scioglie la sostanza in una soluzione alcoolica di idrato sodico a caldo e si tiene a bagnomaria fino a formazione di un precipitato (azoturo sodico). Sciolto questo in acqua per acidificazione si mette in libertà l'acido azotidrico. Al liquido alcoolico, filtrato dall'azoturo sodico, si aggiunge dell'acqua e dell'etere e si dibatte in un imbuto a rubinetto. In questo modo l'etere estrae un po' di fenil-senfolo. Il liquido alcalino reso acido con acido solforico diluito, si estrae di nuovo con etere, il quale per evaporazione abbandona il fenil-tetrazol-tiol fondente a 150°. Delle due molecole di acido azotidrico addizionatesi al fenil-senfolo una ha formato il nucleo della solfotetrazolina, l'altra probabilmente si è addizionata al gruppo — C = S della tetrazolina stessa. Per cui si rende probabile per questa sostanza una delle due formole di struttura.

```
                          H          N                              N=N
                                    /                                \/
       C6H5 . N———C—S—N<  ||                                N
I.              |        |          \                      II.        |
                N       NH          N              C6H5 . N———C . SH
                 \\   /                                    |        |
                   N                                       N       NH
                                                            \\   /
                                                              N
```

Le proprietà acide della sostanza si spiegherebbero meglio colla seconda formola, la quale si accorda bene col comportamento rispetto agli alcali.

```
            N=N
             \/
              N
              |
C6H5 . N———C . SH      alcali                 C6H5 . N———C : S
       |        |      ——→      N3H +                |        |        →
       N       NH                                    N       NH
        \\   /                                        \\   /
          N                                             N

                      C6H5 . N———C . SH
                             |        ||
              →              N        N
                              \\   /
                                N
```

La eliminazione della seconda molecola di acido azotidrico e la

formazione del fenil-senfolo avrebbe origine dalla ulteriore decomposizione del fenil-tetrazol-tiol.

$$
\begin{array}{c} C_6H_5.N{-}{-}C.SH \\ | \quad\quad \| \\ N \quad\quad N \\ \diagdown N \diagup \end{array}
\quad = \quad
\begin{array}{c} C_6H_5.N{=}{=}C:S \\ \end{array}
\; + \;
\begin{array}{c} N{-}{-}NH \\ \diagdown N \diagup \end{array}
$$

Palermo. Istituto Chimico della R. Università.

Azione del cloruro di nitrosile sull'essenza del Bupleurum fruticosum. Nitrosocloruri. Derivati e prodotti di decomposizione. Aldeide diidrocuminica.

Nota III. di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO.

Il nitroso cloruro che si ottiene per azione del cloruro di nitrosile sulle diverse frazioni dell' essenza del *Bupleurum fruticosum* [1] non si altera sensibilmente nell' acqua fredda e lo si riottiene pressochè inalterato, restando bianco anche dopo alcune settimane. Bollito con acqua, si mantiene pure bianco, perde tuttavia un poco del suo cloro. Il punto di fusione, dopo questo trattamento scende a 92°.

Lo stesso avviene in una soluzione di acido ossalico, dalla quale si separa senza aver perduto tutto il cloro, e fonde poi a 90-92°.

Con soluzione di carbonato sodico, si decompone all' ebullizione, ma piuttosto lentamente, dando una pasta rosso-bruna.

Con acido acetico sia concentrato che diluito, a freddo si decompone lentamente, assumendo un colore rosso.

A caldo si decompone molto violentemente verso 80°, dando prodotti di cui diremo più avanti. Scaldato al punto di fusione si decompone, sviluppando acido cloridrico ed odore acre, irritante.

Decomponendosi a secco o nelle soluzioni, libera del cloruro ammonico, derivante dal cloridrato di idrossilammina che si elimina.

(1) G. Ch. It. XLI. 2. pag. 580.

Reagisce coll' anilina, con la piperidina e l' idrossilammina e con l' alcoolato sodico.

Decomposizione con acido acetico. — La decomposizione più interessante che finora seguimmo, per il nostro nitrosocloruro, è quella che si produce con acido acetico nel modo seguente :

Grammi 14 di nitroso cloruro integrale, purificato lavandolo ripetutamente con alcool e finamente diviso, sono introdotti in una bevuta con 10 cmc. di acido acetico e 30 cmc. di acqua. Si scalda lentamente a bagno-maria.

Dopo alcuni minuti si inizia in varii punti della massa del nitroso cloruro un arrossamento seguìto da una violenta decomposizione, accompagnata da un forte sviluppo di gas (Acido cloridrico per la massima parte).

La massa diviene vischiosa e rossa e galleggia sull' acqua acida.

Questo prodotto si distilla in corrente di vapore. Si raccolgono così gr. 5 $^1/_2$ di olio giallo, di odore fortemente pungente, poco meno denso dell' acqua, il cui indice di rifrazione è 1,5075.

Restano indietro, insolubili nell' acido acetico diluito, circa gr. 6 di una pece rossa, che col raffreddamento diventa friabile. Essa è pressochè insolubile in acqua, poco solubile in alcool, molto invece in etere, etere di petrolio, cloroformio, ma da questi solventi e dai loro miscugli, non si potè mai avere cristallizzata. Contiene un poco di Cloro. Seccata su acido solforico a lungo, si può ridurre in polvere, che fonde 68°. È composto azotato. L' analisi diede:

1ª Sostanza gr. 0,2920.

CO_2 gr. 0,7548.

H_2O gr. 0,2478. Corrispondenti a C°/₀ 70,47 — H°/₀ 9,42 2ª Sostanza gr. 0,3658.

N cmc. 24,3 ; H = 757 ; T = 29° ; pari a N gr. 0,028 — N°/₀ 7,65.

La soluzione acetica, separata dalla massa suddetta, resa alcalina con carbonato di sodio, ne precipita ancora piccola quantità mentre il carbonato trattiene disciolta una piccola quantità di un prodotto acido, che si può avere saturando la soluzione con acido cloridrico. È un precipitato bianco, che annerisce all' aria e diventa pecioso.

L' olio giallo che distilla in corrente di vapore è quello che ci interessa ora. Si tratta dapprima con bisolfito sodico.

Mettendo gr. 5 di questo olio con circa grammi 30 di una solu-

zione di bisolfito al 10 %, aggiungendo un poco di alcool, si ha *istantaneamente* un precipitato cristallino biancastro, del bisolfito di un composto carbonilieo.

Si lascia il tutto a sè per 3-4 giorni, al fine di avere una completa precipitazione, indi si raccoglie sul filtro a pressione e si lava con poca acqua e quindi con alcool. Il precipitato, che diventa bianchissimo, pesa circa grammi 1,4.

Dal filtrato si separa, per aggiunta di acqua, un olio più leggero dell'acqua, il cui indice di rifrazione è: 1,4836 e che non si combina ulteriormente trattato con bisolfito sodico, nè reagisce col cloridrato di semicardazite.

Il bisolfito si decompone con carbonato sodico e si distilla l'olio che si forma in corrente di vapore. Si ha così un olio (gr. 0,7) incoloro, meno denso dell'acqua, il quale preparato di fresco ha un odore assai gradevole che, a grande diluizione, ricorda quello dell'aldeide cinnamica. Esso però col tempo ingiallisce alquanto e l'odore si modifica e ricorda allora quello di alcuni Rincoti. (*Tingis piri*, *Coreus marginatus*, ecc.). Dà facilmente un semicarbazone.

Le acque madri del bisolfito, estratte prima con etere. poi trattate con carbonato sodico, si distillano in corrente di vapore, e danno così circa gr. 0,5 di un olio incoloro meno denso dell'acqua, il cui odore e gli altri caratteri, come l'indice di rifrazione, il punto di fusione del semicarbazone, sono identici a quelli del precedente avuto dal bisolfito.

Trattato a sua volta con bisolfito sodico, dà un prodotto cristallino, perciò si può ritenere che il prodotto carbonilico è unico, solo il suo bisolfito è alquanto solubile in acqua.

Il fatto che quest'olio colora rapidamente il reattivo di Schiff, che riduce la soluzione ammoniacale di nitrato di argento e l'ossido di argento sospeso in acqua, che si combina *istantaneamente* col bisolfito sodico, col cloridrato di semicarbazide e le idrazine, ci con-condussero a ritenerlo, come realmente è, un'aldeide più che un chetone.

Costanti fisiche dell'aldeide. — La densità della nostra aldeide, per una temperatura di 13°, è di 0,9825.

Il suo indice di rifrazione va da 1,5280 a 1,5305 (nelle diverse preparazioni, il dato che più spesso abbiamo avuto, è, in media, 1,5280). Rifrazione molecolare, 46,99 Calcolato per un'aldeide $C^{10}H^{14}O$ $|^{2}$ è

45,52. È *otticamente attiva, devia il piano della luce polarizzata a destra.* Bolle, alla pressione di 15 mm. fra i 136° e 140°.

Seccata su solfato di sodio (su cloruro di calcio ingiallisce rapidamente) ed analizzata, dà:

Sostanza, gr. 0,3278. CO^2 gr. 0,9644. H^2O gr. 0,2747

Trovato C % 80,23 ; H % 9,31.

Calcolato per $C^{10}H^{14}O$ » 80,00 ; » 9,33.

La formola greggia corrisponde quindi con $C^{10}H^{14}O$, un isomero di due prodotti naturali il Carvone e la Perilla aldeide.

Proprietà chimiche. Derivati,

Semicarbazone. Gr. 1 di aldeide si sciolgono in cmc. 5 di alcool e si fanno reagire colla quantità calcolata di cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico, in soluzione idroalcoolica. La precipitazione è immediata e quantitativa. Il prodotto ottenuto fonde a 194° 196°, ma per cristallizzazione dell'alcool metilico bollente. si ha in lamine molto belle, lucenti, di splendore argentino. che ingialliscono alla luce e fondono costantemente a 197° 198°.

Aldazina. $(C^{10}H^{14}N)^2$, Si scioglie un grammo di aldeide in due o tre cmc. di alcool etilico, ed alla soluzione si aggiunge la quantità calcolata di cloridrato di idrazina, in soluzione idroalcoolica concentrata.

Si nota subito lo sviluppo di bollicine di gas ed un riscaldamento spontaneo,poi, quasi istantaneamente, si forma un precipitato giallo, voluminoso che si raccoglie sul filtro a pressione e si ricristallizza dall'alcool bollente, un poco diluito. Il prodotto si presenta in bellissime lamine, gialle, lucenti, piuttosto grandi, che, seccate, fondono a 111°-112°.

Analisi. Sost. gr. 0.2204. N cmc. 18.9 : H mm. 753 ; T 17°

N = gr. 0.0215 pari a N % 9.7.

Calcolato per $(C^{10}N^{14}N^2)^2$ N % 9.4.

Fenilidrazone. $C^9H^{13}CH : N^2 : H . C_6H_5$. Su di un grammo di aldeide, sciolto in alcool, si fa agire, in soluzione alcoolica la quantità calcolata di fenilidrazina. La soluzione ingiallisce un poco e si riscalda leggermente, e, se non è troppo diluita, dopo poco tempo si formano lunghi aghi bianco-giallognoli, la cui formazione si agevola aggiungendo un poco di acqua bollente fino a leggero intorbida–

mento. Il composto si ricristallizza come il precedente. Fonde a 123° 126°.

Analisi: Sostanza gr. 0,2714, N = cmc. 27,8 (H = 760; T = 19°)
N = gr, 0.03195 : N °/₀ 11.77.

Calcolato per C^{16} H^{20} N^2: N °/₀ 11,66.

Parabromofenilidrazone. ($C^9H^{13}CH : N_2 : N\ C^6H^4Br$). Operando nello stesso modo che per il fenilidrazone, si ottenne pure il parabromofenilidrazone.

Questo cristallizza in laminette poliedriche, di color giallo pallido. Fonde a 127°-129°.

Analisi: Sostanza gr. 0.2100 N = cmc. 15.2 (H = 760 ; T = 19°)
N = gr. 0,01747 ; N°/₀ 8.32

Calcolato per $C^{16}H^{19}N^2$ Br : N °/₀ 8,77

Il semicarbazone e specialmente il fenilidrazone ed il bromofenilidrazone sono fototropici. Questi ultimi esposti alla luce diventano rossi in pochi istanti e rimessi al buio, *riprendono lentamente il loro colore primitivo.*

Quesla proprietà è così marcata, che potemmo stampare, con detti composti, delle fotografie.

Questi composti, come pure l'aldazina, sono pressochè insolubili nell'acqua fredda, un poco solubili nell'acqua calda. Nell'alcool sono abbastanza solubili a caldo, meno a freddo. Solubili invece in cloroformio, benzolo, acetone. Sono, come pure il semicarbazone, *otticamente attivi e destrogiri.*

Ossidazione coll'ossido di argento.

A dimostrare la natura aldeidica del composto carbonilico ed insieme per fare un'indagine sulla sua formola di costituzione, si fece l'ossidazione dell'aldeide in soluzione alcoolica, con ossido di argento seguendo le indicazioni del Semmler. (*Aetherischen Öle,* 1°, p. 179)

Gr. 5 di nitrato di argento, si precipitano colla quantità calcolata di barite, esente da carbonato, il precipitato lavato accuratamente, si scioglie nella minor quantità possibile di ammoniaca, si diluisce e vi si aggiungono gr. 1,75 di aldeide, sospesa in acqua, contenente un poco di alcoole.

Si agita vivamente, in modo da fare un liquido omogeneo, indi si scalda a bagnomara fino a 60°-70°, in un beeker, mantenendolo a questa temperatura per un paio di ore ed agitando continuamente con un agitatore meccanico.

Si forma subito uno specchio sulle pareti del recipiente, e si ha precipitazione di argento metallico. Si filtra a caldo, il filtrato si scalda ancora per scacciare l'ammoniaca rimasta, si aggiunge quindi acido solforico diluito sino a reazione acida. Si ottiene in questo modo un abbondante precipitato bianco, fioccoso, che si raccoglie a pressione e ricristallizzato dall'alcool bollente si presenta in lunghi aghi, lucenti. É poco solubile in acqua a freddo, tanto che non le impartisce reazione acida, mentre a caldo la soluzione arrossa fortemente la carta di tornasole.

É solubilissimo in alcool, etere, ed a freddo nei carbonati alcalini. Fonde a 116°117°. L'analisi ci dà:

Sostanza gr. 0,2301

CO_2 — 0,6452	C°/₀ — 73,28	
H_2O — 0,1656	H°/₀ — 7,66	
Calcolalo per $C^{10}H^{12}O^2$	C°/₀ 73,2	H°/₀ 7,3

L'analisi ed il punto di fusione, come le altre proprietà, ci conducono a stabilire che si tratti dell'*acido cuminico.*

Ciò è provato pure dal fatto che il miscuglio in parti uguali di questo acido e di acido cuminico all'uopo preparato, presenta il medesimo punto di fusione (116°-117°).

Quindi l'aldeide che si ottiene dal nitroso cloruro del *Bupleusum fruticosum* è un'*aldeide diidrocuminica.*

Nella speranza di limitare l'ossidazione al solo gruppo aldeidico e di ottenere un acido biidrogenato, si fece quindi l'ossidazione dell'aldeide in soluzione *neutra* con ossido d'argento, dapprima sciogliendola in alcool, poi sospendendola semplicemente in acqua, come fa il Wallach per la diidrocuminaldeide che si ottiene dal nitro β fellantrene. (Ann. 340, pag.5).

Si prepara col metodo indicato l'ossido d'argento, che si sospende in acqua, alla quale poi si aggiunge l'aldeide, in proporzione di una molecola per una di nitrato di argento adoperata, dopo averla emulsionata a sua volta con acqua.

Si scalda per lungo tempo a bagnomaria, senza alzare troppo la temperatura, indi si sottopone il miscuglio a una distillazione in corrente di vapore, per estrarre l'aldeide non ossidata. Si aggiunge ammoniaca e si filtra. Al filtrato si aggiunge, fino a reazione nettamente acida, acido nitrico diluito. Si ha così un precipitato dell' a-

cido formatosi, che si purifica per cristallizzazione dell'alcool caldo. I risultati dell'ossidazione furono sempre gli stessi, cioè non si ottenne che *acido cuminico normale.*

Le deduzioni che si possono trarre dai fatti suesposti formeranno oggetto d'una Nota sucesssiva.

Cagliari - Istituto di Chimica Generale della R. Università.

L'acqua acidulo-alcalina di Uliveto
Nuova analisi e ricerche chimico-fisiche.
Nota di R. NASINI, L. MARINO, F. AGENO, C. PORLEZZA

(Giunta il 30 gennaio 1913)

Antica fama è quella delle sorgenti di Uliveto. *Balneum Carcaiole, Bagno antico, Bagno alla vena,* furono i nomi con i quali nelle diverse età furono conosciute le benefiche acque. Nello Statuto pisano del 1286 (¹) si parla a lungo « De Balneo Carcaiole » e si stabiliscono le norme per la sua manutenzione in modo che uomini e donne vi si potessero comodamente bagnare. *(Balneum et fontanam cavari faciemus.... ita quod homines et foeminae se in eo possint comode balneare).*

In vicinanza della Verruca, là dove il Monte Pisano sta a ridosso dell'Arno, zampillano dalla viva roccia le acque acidulo-alcaline di Uliveto. Piccolo è il tratto che intercede tra il Monte e l'Arno e ciò rende impossibile qualsiasi inquinamento alla sorgente, come anche nessuno inquinamento può avvenire per parte delle acque fluviali e sottofluviali dell'Arno. Le acque sono abbondatissime, limpidissime, ricche in anidride carbonica, con reazione alcalina.

Il Vinassa De Regny, che fece un bello ed esteso studio su di esse (²), le farebbe derivare dall'assorbimento di quelle meteoriche che cadono sulla massa del calcare infraliassico, ovvero da quelle che vengono assorbite dalla prossima roccia verrucana. Certo è che esse debbono provenire da regioni profonde, data la costanza della

(¹) Bonaini. Statuti inediti della città di Pisa. Breve Pisani Communis. An. MCCLXXXVI. Liber quartus XXVIII.

(²) P. Vinassa De Regny. — La sorgente acidulo-alcalina-litinica di Uliveto — Bologna, Fratelli Dini 1903.

loro massa e della loro composizione e della loro temperatura. La presenza di notevole quantità di emanazione radifera nelle acque stesse e nei gas, ed in questi dell'elio, dimostrano che, almeno per la parte gassosa, l'origine deve essere assai più profonda.

Delle acque di Uliveto esistono varie analisi eseguite in tempi diversi: così quella del Giuli nel 1834, del Nannini nel 1868 e quella veramente magistrale fatta nel 1874 dai professori Paolo Tassinari e C. Marchetti. Ma dopo questa analisi, che mise in evidenza la notevole quantità di sali di litio presenti nelle acque, esse sono state sempre oggetto di ricerche, provocate dalla direzione tecnica delle Terme, per stabilire se la loro composizione si manteneva costante: e questo fu in vari tempi accertato dal prof. P. Tassinari e successivamente dal prof. U. Antony e dal prof. R. Nasini, prima per incarico dei signori Grassi Mariani, poi per incarico della attuale Società « Acque e Terme di Uliveto ». Mancava però una serie di estese ricerche di indole chimico-fisica, alle quali si dà attualmente, ed a ragione, molta importanza. Eseguiti in questi due ultimi anni grandi lavori per la captazione, l'isolamento e la conservazione delle sorgenti, lavori fatti in modo veramente rispondenti allo scopo dall'attuale Società, questa decise di incaricare il prof. Nasini di una nuova analisi dell'acqua che serve per uso di bevanda e che viene imbottigliata, e di una completa serie di ricerche chimico-fisiche, tanto più che le prime indagini sommarie avevano potuto mettere in evidenza una forte radioattività delle acque e dei gas, e la presenza in questi di quantità veramente notevoli di elio e di altri gas rari. Il prof. Nasini si associò, in considerazione della speciale loro competenza, il prof. Luigi Marino e il prof. F. Ageno per la parte analitica e chimico-fisica e il dott. C. Porlezza per lo studio della radioattività e per quello dei gas.

Le nostre indagini riguardano principalmente l'acqua per bibita e ad essa esclusivamente si riferisce l'analisi completa qualitativa e quantitativa: la sorgente è adesso circondata da apposito pozzetto tutto rivestito e ricoperto di lastre di vetro in modo che tutti possono vedere la scaturigine dalla viva roccia: dal pozzetto l'acqua, senza che nulla perda del suo contenuto in gas, viene ad essere introdotta nelle bottiglie che si preparano e si chiudono con tutte quelle precauzioni che la progredita tecnica e l'igiene consigliano e permettono. Le ricerche sui gas si riferiscono però anche alle acque da

bagno, che sono pure del più alto interesse. In nessun luogo noi riteniamo che si possano fare bagni carbonici e radioattivi come a Uliveto, perchè il bagnante può trovarsi in acqua corrente e proprio sulle polle naturali dell'acqua stessa, la quale nulla perde delle sue proprietà chimico-fisiche speciali, come più o meno può avvenire per le acque incondottate o portate più o meno lontane dalle sorgenti: il bagnante si trova in immediato contatto coll'acqua quale scaturisce dalle viscere della terra e non appena comparisce alla luce, circostanza questa sulla quale è da richiamare l'attenzione dei medici. Inoltre il bagno, in riguardo alla quantità di anidride carbonica e di emanazione radioattiva, può graduarsi come si vuole, essendovi proprio naturalmente acque di diversa graduazione, senza contare che l'acqua si rinnova continuamente e in modo così rapido che si deve spesso frenarne l'efflusso.

***

Accertato, come già dicemmo, nelle varie stagioni, e con ripetute analisi, che la composizione dell'acqua varia assai poco, procedemmo nell'aprile del 1911 alla presa dei campioni dopo avere eseguito alla sorgente tutti quei saggi che si sogliono abitualmente eseguire e quelli che ci sembrarono più opportuni nel caso nostro.

Ricerche eseguite alla Sorgente.

L'acqua analizzata scaturisce abbondantissima dalle fenditure di una roccia entro una piccola grotta, in parte naturale, in parte artificiale, e scorre, su un piano leggermente inclinato, limpidissima, non trasportando altro la corrente all'infuori di pochissima sabbia quarzosa.

Qualora lungo il piano inclinato s'arresti artificialmente il corso dell'acqua, questa può innalzarsi a circa un metro da terra e cade da un largo tubo posto nella parte superiore del piccolo bacino.

Trattandosi di un'acqua ricchissima in anidride carbonica abbiamo preferito, per evitare qualsiasi perdita di gas, prelevare i campioni facendola passare direttamente dalla polla nei recipienti di vetro a ciò destinati. A questo scopo, data la posizione della sorgente, abbiamo trovato conveniente operare nel modo seguente: introducevamo nel foro della polla un largo tubo fatto a forma di pipa, il quale veniva collegato, mediante un tappo di gomma, dalla parte

più stretta con il recipiente, nel quale, mediante una pompa, si praticava una leggerissima aspirazione. Il tubo arrivava fino al fondo di esso, cosicchè l'acqua non era affatto agitata e non vi era alcuna perdita di anidride carbonica, come si è potuto confermare determinando contemporaneamente l'anidride carbonica totale dell' acqua presa entro la polla e quella del recipiente da noi usato.

La temperatura dell'acqua presa in diverse epoche fu trovata oscillante fra 27°.2 e 26°.8, comunque variasse quella esterna. Non si è mai notata alcuna opalescenza dell'acqua, e dopo due giorni il cilindro di prova, di circa 65 cm. di lunghezza, non mostra a luce incidente alcun intorbidamento. Questo sta in buon accordo con la quantità di sostanze organiche che è minima. Praticando infatti il metodo di Kubel-Tiemann con le volute cautele 100 cc. di acqua consumarono di permanganato N/100 cc. 2 corrispondenti a mgr. 0.160 di ossigeno, quantità compresa fra i limiti (0.05 — 0,2 per 100000 gr. di acqua) stabiliti dalla Commissione di Vienna per le buone acque potabili.

Del tutto negative sono sempre riuscite le prove eseguite per la ricerca dell'acido nitroso e dell'ammoniaca; col reattivo di Griess e rispettivamente con quello di Nessler non si nota alcuna colorazione.

Tanto con la difenilammina che con la brucina si nota però la presenza dell'acido nitrico, ma in quantità molto piccola, tenuto conto che l'acqua è debolmente mineralizzata. Avendo anzi notato che esso oscillava alquanto, cosicchè in alcuni saggi non fu nemmeno trovato con sicurezza, abbiamo cercato di dosarlo nelle varie epoche dell'anno, e abbiamo potuto constatare che non si supera mai il valore di mgr. 8.050 per litro calcolato come N_2O_5.

Per la determinazione dell'ossigeno disciolto impiegammo il metodo di Winkler [1]. A 205 cc. di acqua, posti in adatta boccia a tappo smerigliato, si aggiunsero 1 cc. di soluzione di soda caustica purissima (d. 1,35) contenente il 10 per cento di ioduro potassico, 1 cc. di soluzione di cloruro manganoso all'incirca 1-normale lasciando in riposo fino a completa deposizione del precipitato. Acidificato il liquido con 3 cc. di acido cloridrico fumante, fu dosato con iposolfito sodico l'iodio messo in libertà. Si trovò così che la quantità di iodio era di gr. 0.00218 corrispondente a cc. 0.0168 di ossigeno disciolto, valore

[1] Berl. Ber. 21 (1888) 2843.

che, come vedremo in seguito, coincide quasi con quello trovato nell'analisi del gas.

Determinazione del peso specifico, dell'abbassamento crioscopico e della conducibilità elettrolitica.

Queste determinazioni presentano qualche difficoltà a causa della grande quantità di anidride carbonica libera che si trova disciolta e che facilmente si svolge non appena l'acqua venga comunque agitata. Trovammo assai vantaggioso, come risulta dalla concordanza dei risultati, di raffreddare l'acqua intorno a 0°, in bottiglie ermeticamente chiuse, riempite direttamente alla sorgente. Non si ha allora, per quanto a noi consta, alcun svolgimento di anidride carbonica, purchè si adoperino le debite cautele.

Peso specifico — Fu impiegato il metodo picnometrico e risultò, rispetto all'acqua a 4° e per la temperatura di 25°

$$D_4^{25} = 1.00013$$

Prove crioscopiche. — Il punto di congelamento fu determinato con ogni cura con l'apparecchio di Beckmann su acqua previamente raffreddata a 0°. L'abbassamento crioscopico risultò in parecchie prove concordantissime eguale a —0°,16. Dal punto di congelamento mediante la formula

$$P = \frac{1000\ S\ W}{24.19\ T_0}\ \Delta \quad (^1)$$

ove Δ è l'abbassamento crioscopico prodotto dall'acqua minerale, S è il peso specifico, W il calore di fusione e T_0 la temperatura assoluta di congelamento dell'acqua pura, si calcola la pressione osmotica di 1.928 atm. La concentrazione osmotica corrispondente è data in millimol. da $C_0 = 86.505$.

Conducibilità elettrolitica. — Anche in questo caso, se non si usano speciali cautele, le determinazioni eseguite col metodo di Kohlrausch dànno valori assai oscillanti a causa delle numerose bollicine gassose che fanno variare la resistenza. Una sufficiente concordanza l'abbiamo ottenuta eseguendo numerose misure con acqua ogni volta rinnovata in modo da avere una approssimazione sempre maggiore

(1) Nernst — Teoret. Chem. VI ed. (1909) pag. 143.

con la massima rapidità. Il valore ottenuto in una determinazione, rendendo minimi i tentativi nella seguente, ci permetteva di impiegare la corrente per un tempo brevissimo, cosicchè lo sviluppo di bollicine gassose era inapprezzabile. Si trovò che la conducibilità specifica dell'acqua di Uliveto, a 25° era data da K = 0,003404. Dalla conducibilità sperimentale determinata deducemmo, con sufficiente approssimazione, il grado medio di dissociazione, ricorrendo alla tabella degli ioni ricavata dai nostri risultati analitici.

Com'è noto, il grado di dissociazione delle sostanze disciolte è dato dal quoziente delle conducibilità equivalenti, alla diluizione in esame, per la conducibilità a diluizione infinita. Ambedue i valori si ottengono per addizione dei valori corrispondenti ai singoli ioni. Indicando dunque con $g_1, g_2, \ldots g_n$ le concentrazioni in grammi equivalenti per litro, con $\lambda_1, \lambda_2 \ldots \lambda_n$ le conducibilità a diluizione finita, con $\lambda_{1\infty}\ \lambda_{2\infty} \ldots \lambda_{n\infty}$ quelle a diluizione infinita si ha (¹)

$$\Lambda_\varphi = \frac{g_1 \lambda_1 + g_2 \lambda_2 + \ldots\ldots + g_n \lambda_n}{g_1 + g_2 + \ldots\ldots + g_n}$$

$$\Lambda_\infty = \frac{g_1 \lambda_{1\infty} + g_2 \lambda_{2\infty} + \ldots\ldots g_n \lambda_{n\infty}}{g_1 + g_2 + \ldots\ldots g_n}$$

quindi

$$\alpha = \frac{g_1 \lambda_1 + g_2 \lambda_2 + \ldots\ldots + g_n \lambda_n}{g_n \lambda_{1\infty} + g_2 \lambda_{2\infty} + \ldots\ldots + g_n \lambda_{n\infty}}$$

e considerando che $g\lambda = 10^3$ K

in cui K è la conducibilità specifica

$$\alpha = \frac{10^3 (K_1 + K_2 + \ldots\ldots + K_n)}{g_1 \lambda_{1\infty} + g_2 \lambda_{2\infty} + \ldots\ldots g_n \lambda_{n\infty}} = \frac{10^3\ K}{\Sigma\, g \lambda_\infty}$$

Nel nostro caso i resultati analitici danno per le concentrazioni dei singoli ioni in grammi equivalenti $\times 10^5$

	Cationi		Anioni
Ca	2166.97	Cl	1017.34
Mg	324.83	SO_4	931.06
Na	1536.13	HCO_3	2082.86
Li	9. 0		

(¹) E. Hintz e L. Grünhut — Zeit. f. angew. Chemie 15, 647 (1902) *21* II, 2362 (1908).

Le conducibilità a diluizione infinita (Vedi Kohlrausch e Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte — pag. 200) alla temperatura di 18° sono:

Cl	=	65.9
SO_4	=	69.7
HCO_3	=	38.1
Ca	=	53.0
Mg	=	49.0
Na	=	44.4
Li	=	35.5

Riducendo la conducibilità specifica alla temperatura di 18°, assumendo come coefficiente medio di temperatura il valore 0.02 si ha $\alpha = 0.72$ a 18°.

Per una conoscenza più esatta dei rapporti di dissociazione in soluzione trovammo opportuno determinare anche le variazioni della conducibilità specifica con la diluizione.

Le determinazioni furon fatte alla temperatura di 25°.

Nella colonna I sono date le quantità di acqua distillata aggiunte a 100 cc. di acqua di Uliveto: nella II i valori della conducibilità specifica: nella III il grado medio di dissociazione

I	II	III
0	0.003404	0.72
100	0.001733	0,74
400	0.000731	0.78
900	0.000396	0.85
1900	0.000212	0.91

Dai valori qui riportati si può dunque dedurre che per l'ultima diluizione la dissociazione si può ritenere praticamente quasi completa.

Per i calcoli non si è tenuto conto, nè dell'acido silicio presente, nè delle traccie di idrato ferrico e di allumina, essendo questi completamente idrolizzati per tali concentrazioni e quindi in soluzione allo stato colloidale. Non si è nemmeno tenuto conto dell'acido fosforico attesa la sua piccolissima quantità. Dato l'eccesso di anidride carbonica disciolta, possiamo inoltre escludere praticamente la presenza di carbonati e l'idrolisi conseguente.

La formula teoricamente esatta [1] da cui siamo partiti, conferisce sufficienti probabilità di esattezza pel grado di dissociazione così calcolato: lo stesso a rigore non può dirsi per il metodo adoperato da Roloff [2] tanto per il calcolo della conducibilità dalla tabella dell'analisi come per il grado di dissociazione, sebbene praticamente i valori siano soddisfacenti.

Koeppe [3], e ultimamente Gautier e Moureu [4] deducono il grado medio di dissociazione dal confronto con soluzioni di cloruro sodico. Koeppe sceglie una soluzione che abbia la stessa conducibilità specifica ed ammette senz'altro che l'acqua minerale e la soluzione di confronto abbiano la stessa concentrazione in ioni. Gautier e Moureu, misurando le variazioni di conduttività colla diluizione e paragonandole con quelle di una soluzione di cloruro sodico di concentrazione vicina, deducono il grado di dissociazione. Il metodo di Koeppe, come rileva Roloff, è del tutto arbitrario e manca di base: Gautier e Moureu accennano appena sommariamente al metodo tenuto per modo che non può farsi un giudizio critico soddisfacente dell'attendibilità del metodo stesso. Sembra però a noi che il criterio di paragone, se, in generale, vale per le soluzioni di due sali di eguale concentrazione, sia arbitrario e incerto quando si tratti di paragonare la soluzione di un sale con un'altra in cui siano contenuti un gran numero di ioni differenti.

Misure di radioattività.

a) *Radioattività delle acque.* — Per queste misure, eseguite parte sul posto e parte in laboratorio, si adottò con leggere modificazioni l'apparecchio di Henrich [5]; per maggiore chiarezza indichiamo qui la disposizione da noi adottata, descrivendola sommariamente.

L'aria contenuta nell'apparecchio viene fatta circolare mediante

(1) Hintz e Grünhut, loc. cit.

(2) Zeit. f. angew. Chem. 35. 964. 1902.

(3) Arch. Balneotherapie und Hydrotherapie. II Bd., Heft. 4 (1900). Vedi Roloff loc. cit.

(4) Gautier e Moureu — C R. 152. 547 (1911)

(5) Zeit. f. ang. Ch. 1910 pag. 340.

la pera di gomma A (v. fig. 1) e gorgoglia nell'acqua da esaminare contenuta in B; si essicca attraverso la torre D contenente cloruro di calcio, e per E (tubo d'ottone pieno di fili pure d'ottone destinato a trattenere gli ioni provenienti dal gorgogliamento dell'aria

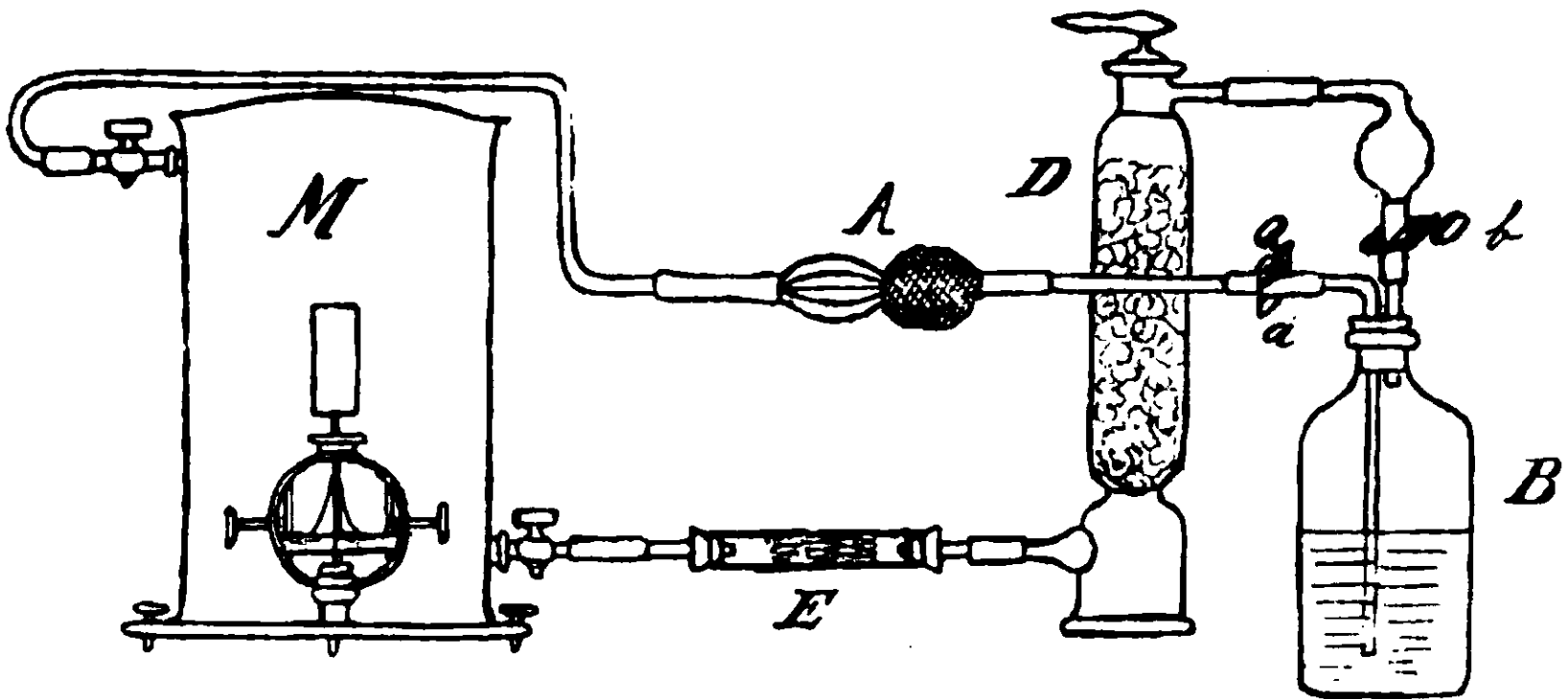



Fig. I.

nell'acqua) passa nel recipiente di misura M. — La modificazione più utile nel nostro caso (sebbene in apparenza di poca entità) consiste nell'uso di comuni boccie (contenenti circa 2 litri) come recipienti atti a contenere l'acqua, le quali munite di tappo a due fori con adatti tubi di vetro, possono venir riunite all'apparecchio per mezzo dei due tubi di gomma *a* e *b*. Con questa disposizione si può, avendo sottomano parecchie di tali bottiglie, effettuare il trasporto in laboratorio di campioni d'acqua (in generale 1 litro) presi alla sorgente senza temere, una volta che *a* e *b* siano ermeticamente chiusi, che vi siano perdite di qualsiasi genere e quindi pure di emanazione, anche se l'acqua viene fortemente sbattuta: al momento dell'esperienza non si deve far altro che connettere la boccia, per mezzo di *a* e *b*, all'apparecchio, opportunamente regolando con pinze a vite [1]. Viene così evitato il travaso dell'acqua nel recipiente di misura, travaso indispensabile in quasi tutti gli apparecchi analoghi e che pur sempre conduce a perdite più o meno grandi, e inoltre non si rende indispensabile far le misure sul posto.

[1] **Insistiamo su tali particolari perchè in genere nel trasporto delle acque per le misure di radioattività, anche se esso è effettuato con tutte le cure, si verificano perdite assai notevoli (Scarpa, Reale Istituto d'incoraggiamento di Napoli e Schweitzer, Archives de Genève 1909) al di fuori naturalmente, di quelle dovute alla disintegrazione dell'emanazione disciolta.**

Come apparecchio di misura M fu usato un elettroscopio Elster e Geitei con campana da litri 9.3 e della capacità elettrostatica di 11.5 cm.

Il metodo usato fu quello di Henrich; vale a dire, misurate con ogni cura le capacità delle singole parti dell'apparecchio, si determinava di volta in volta la capacità della bottiglia B e il volume d'acqua esaminato; la dispersione normale con acqua distillata e quella ottenuta coll'acqua minerale venivano poi messe in calcolo colla formula di Henrich, tenendo conto naturalmente della radioattività indotta sulle pareti del recipiente M.

Per ciò che concerne la durata della circolazione dell'aria nell'apparecchio, essa veniva prolungata per 5 minuti in ciascuna misura.

I valori ottenuti per le diverse acque sono i seguenti:

Acqua di una nuova sorgente . . 198.4 volt-ora-litro
Acqua posta in commercio . . . 801.2 » »

valori che, in unità elettrostatiche assolute, corrispondono rispettivamente a 2.66 e 10.76 unità Mache.

Per indagare l'origine di tale forte radioattività si fecero due prove: una prima consistente nel vedere di quale natura fosse l'emanazione che produceva tale dispersione e a tale scopo si presero tre campioni della prima acqua e se ne esaminò la radioattività in tempi diversi contati dal momento del prelevamento. Si trovò.

Acqua della nuova sorgente appena presa 198.4 volt-ora-litro
» » » » dopo 2 giorni 168.8 » »
» » » » » 3.6 » 106.08 » »

Questi valori sono in realtà un po' più grandi di quelli teorici che si calcolano per l'emanazione di radio, ma le differenze sono poco rilevanti e permettono di concludere con tutta sicurezza che si tratta essenzialmente di tale emanazione.

Anche dell'acqua posta in commercio si esaminò un campione dopo 18 ore dal momento in cui fu prelevato e risalendo al valore iniziale, come se si trattasse di emanazione di radio, trovammo il valore 806.5 volt-ora-litro che è perfettamente concordante con quello scritto più sopra.

Una seconda prova si fece per indagare se nell'acqua fossero disciolte sostanze radioattive; però bollendo tanto l'una che l'altra acqua si ebbe una perdita completa dell'attività, attività che non-

ricomparve più neanche lasciando a sè stesse per parecchio tempo le acque bollite.

L'attività delle acque d'Uliveto è dunque dovuta principalmente a emanazione di radio in esse disciolta.

b) *Radioattività dei gas.* — Le acque di Uliveto in genere sono assai ricche in gas disciolti, ma in certi punti dove le acque stesse possono raccogliersi, si osservano svilupparsi anche dei gas che gorgogliano, sorgendo dal fondo, attraverso l'acqua. Sono questi gas che noi abbiamo sottoposto ad esame, sia per cio che riguarda la loro radioattività, sia per quanto concerne la loro composizione: ma di questa parleremo più oltre.

Per le misure il gas veniva incondottato mediante un imbuto capovolto, immerso per metà nell'acqua e connesso, mediante tubi di vetro e di gomma colla campana dell'elettroscopio (si impiegò per queste ricerche lo stesso usato per quelle sull'acqua): prima di arrivare ad essa, il gas attraversava una torre a cloruro di calcio, dove si essiccava. Quando tutta l'aria era scacciata — in genere occorreva un quarto d'ora circa — si faceva la lettura. Si trovò una dispersione di 1560 volt-ora corrispondenti a circa 21 unità Mache.

Su questi gas si eseguirono anche indagini per riconoscere l'eventuale presenza di altre specie di emanazione, principalmente di quella di torio.

Tentativi fatti a questo scopo cercando di attivare dei dischi di piombo a una certa distanza dal pelo dell'acqua [1] non diedero buoni risultati, inquantochè, anche lasciando i dischi esposti per più giorni alle emanazioni, non si ottennero attività tali da poterne dedurre risultati sicuri; si ricorse quindi al solito mezzo di seguire l'andamento della disattivazione della campana e del dispersore dell'elettroscopio. L'attivazione si fece durare 3 ore e 15 minuti, dopo avere naturalmente spostata, mediante il gas, l'aria contenuta nella campana, e si esaminò poi la curva di disintegrazione dell'attività indotta. Riportiamo qui sotto i valori osservati: i tempi sono contati dall'istante in cui la eampana venne vuotata del gas contenuto:

(1) Il prof. Scarpa era riuscito con questo mezzo ad ottenere in certi casi una sufficiente attivazione di tali dischi (R. Istituto d'incoraggiamento di Napoli, 1910).

Tempi	*Volt-minuto*
0	—
5′30″	31.6
9′30″	27.5
12′30″	24.7
17′	23.7
22′	22.7
27′	21.9
34′	19.9
40′	18.6
45′	17.5
50′	16.2
55′	14.9
64′	13.1
72′	11.3
78′30″	10.2
91′	8.5
105′	7.4
120′	5.3
141′30″	4.1
165′	3.1
205′	2.2
249′	1.95
291′	1.85
337′	1.75
425′	1.7

Se si traccia la curva corrispondente (Fig. 2) si trova che essa ha, almeno fino all'ascissa 70′, un andamento quasi identico a quello dell'attività indotta dall'emanazione di radio per una lunga esposizione, vale a dire essa curva è, in tale tratto, costituita da parti corrispondenti al radio A + radio C, radio C, radio A + radio C [1].

Dall'ascissa 70′ in poi la curva sperimentale si distacca sempre più da quella teorica mantenendosi più distante dall'asse delle x vale a dire il suo semiperiodo va sempre aumentando da principio fino a 60′ e diventando di parecchie ore nell'ultimo tratto.

[1] Rutherford-Radioactivity, 2ª edizione, Cambridge 1905, pag. 341.

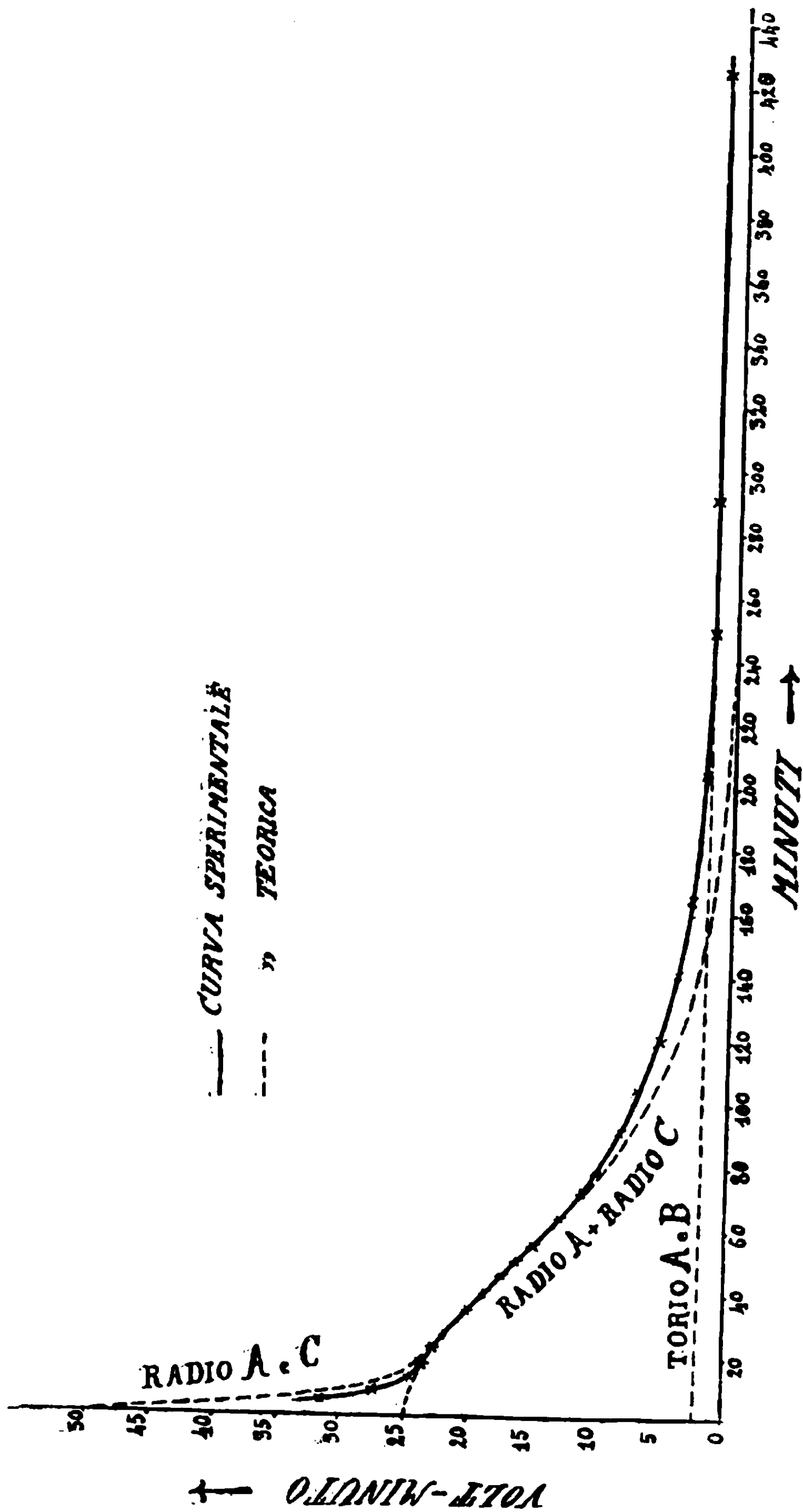



FIG. 2

Da ciò risulta che questa curva è perfettamente analoga, nell'andamento dell'ultima sua parte, ad una delle curve ottenute dal prof. Scarpa, nelle esperienze da lui eseguite sull'acqua termale Fornello di Porto d'Ischia [1] e da cui lo stesso Prof. Scarpa dedusse la presenza di emanazione di torio. Infatti anche nel nostro caso si osserva che tra l'ascissa 230′ (alla quale è diventata quasi nulla l'attività del radio C) e l'ascissa 425′ il semiperiodo è di circa 10 ore, corrispondente al semiperiodo del torio A (circa 11 ore); ciò si vede anche meglio estrapolando la curva del torio A fino all'origine dei tempi.

È necessario però anche qui tener conto delle cause d'errore che possono influire su tali esperienze; tra queste cause una merita principalmente considerazione nel nostro caso; quella originata dal fatto che nel rapido svuotamento della campana, una piccola parte del gas radioattivo rimanga aderente alle pareti di essa; anche operando con tutte le cure un errore in questo senso è assai difficile ad evitarsi, ma noi abbiamo cercato di ridurre al minimo l'errore stesso prolungando un pochino la manovra di svuotamento: in tal modo, sebbene non si possa ritenere che la pendenza anomala dell'ultimo tratto sia esclusivamente dovuta ad emanazione di torio, pure la differenza non deve essere forte, come è provato anche dal semiperiodo da noi trovato (10 ore) assai prossimo a quello del torio A.

Tentativi da noi fatti per cogliere l'andamento della curva nel periodo iniziale (tempi vicini a 0) sono riusciti infruttuosi, perchè lo svuotamento della campana richiede sempre, per quanto presto si faccia, un certo tempo; nulla quindi potemmo ottenere nel primissimo tratto di curva per ciò che concerne l'emanazione di torio, ma, per l'analogia colla curva già citata ottenuta dal Prof. Scarpa, non ci sembra inutile rammentare che operando con l'apparecchio Schmidt (il quale permette di compiere l'operazione di svuotamento in meno di un minuto) lo stesso Prof. Scarpa confermò, in successive esperienze, la presenza dell'emanazione di torio nell'acqua Fornello, la quale appunto fornisce la curva che nell'ultimo tratto è assolutamente analoga a quella da noi ottenuta; ci sembra giusto quindi ammettere, in base anche alle precedenti considerazioni, che nell'acqua di Uliveto sia contenuta emanazione di torio.

[1] Scarpa, Loc. cit.

Concludendo, da quanto è stato esposto risulta che i gas e quindi le acque (che quasi certamente sono sature di tali gas) sono fortemente radioattivi; la loro attività è dovuta principalmente ad emanazione di radio; con tutta probabilità poi sono presenti piccole quantità di emanazione di torio. Naturalmente un dosamento di questa si presenta impossibile per il fatto che data la quasi identità della nostra curva (nella prima ora) con quella a lunga esposizione del radio, se ne dedurrebbe per l'attività indotta un massimo di circa 50 volt-minuto cioè 3000 volt-ora, e quindi la parte dovuta al torio risulta i 6 centesimi circa dell'attività totale. Si può anche perciò ritenere che i valori dell'attività da noi dati per le acque e per i gas siano perfettamente corrispondenti al vero e poco influenzati dal valore spettante all'emanazione di torio.

c) *Radioattività delle roccie.* — Constatata così la radioattività assai rilevante delle acque e dei gas, si presentava come interessante un esame, sotto lo stesso punto di vista, sia delle roccie che si trovano nelle vicinanze di Uliveto, sia di altre che per la struttura geologica della regione si suppone possano far parte degli strati attraversati dall'acqua nel suo percorso.

A tale scopo grazie alla gentilezza del Prof. Canavari, direttore dell'Istituto Geologico di questa Università, e dei professori R. Ugolini e A. Fucini, potevamo esaminare sei campioni di roccie appositamente raccolte e scelte fra le principali che si trovano sul posto, o che fanno parte del M.te Verruca. I valori che qui riportiamo sono stati trovati usando il solito elettroscopio (capacità 14.5 cm.) con campana da litri 9.3 e operando su 125 gr. di sostanza; accanto ai dati numerici è scritto il nome del minerale ed il luogo di provenienza; per ogni misura è stata naturalmente detratta la dispersione normale.

1.	Anagenite	(Pendici Sud della Verruca)	1.2 volt-ora
2.	Quarzite	id. id.	10.2 »
3.	Quarzite scistosa	id. id.	5.0 »
4.	Scisto	id. id.	6.9 »
5.	Calcare sub-cristallino	(Uliveto)	inattivo
6.	Breccia calcarea cavernosa	id.	inattivo

Contrariamente all'aspettativa le roccie esaminate possiedono dunque una radioattività assai debole o nulla; si deve dunque am-

mettere che l'acqua o il gas restino lungamente in contatto con tali roccie, oppure, più probabilmente, che essi assumano l'emanazione da roccie che o non affiorano alla superficie o che sono molto più profonde di quelle accennate, o in altro modo: è un fatto questo che si verifica assai spesso nel caso di emanazioni radioattive.

Ricerche sui gas.

a) *Gas disciolti nell'acqua.* — Per determinare questi gas si prelevarono alla sorgente campioni d'acqua in palloncini di vetro da circa 200 cm. con tappi di gomma forati minuti di tubi di vetro e di gomma e chiudendoli in modo da escludere assolutamente l'aria e garantire una tenuta perfetta. Per l'estrazione dei gas disciolti si scelse il metodo di scaldare l'acqua a 60°-70° a lungo nel vuoto e raccogliere i gas, per mezzo della pompa a mercurio, in una buretta.

Del gas estratto si fece poi l'analisi col metodo di Hempel e si trovò che 210 cm.³ di acqua forniscono circa 212 cm.³ di gas (volume ridotto a 0° e 760 mm), così composti:

CO_2	cm³	208.40
O	»	0.07
Residuo	»	3.53
	cm.³	212.00

E tenuto conto della determinazione dell'anidride carbonica libera (gr. 1.52035 corrispondenti a cm.³ 769.12), risulta che in un litro d'acqua a 27°.6 sono disciolti 786.26 cm.³ di gas così distribuiti:

CO_2	cm.³	769.12
O	»	0.33
Residuo	»	16.81
	cm.³	786.26

b) *Gas che si sviluppano liberamente dalle sorgenti.* — Questi gas vennero raccolti, usufruendo del dispositivo descritto a proposito della radioattività di essi, per spostamento d'acqua satura del gas in palloni ermeticamente chiusi con tappi di gomma a due fori muniti di tubi di vetro e di gomma.

L'analisi eseguita coi metodo Hempel diede i seguenti risultati (riferiti a 100 cm.³ di gas naturale):

CO_2	cm.^{3}	93.74
O	»	0.09
Residuo	»	6.17
	cm.^{3}	100.00

Si fecero anche prove colla pipetta a esplosione per riscontrare l'eventuale presenza di idrocarburi nel gas, ma esse riuscirono negative, anche aggiungendo, oltre l'ossigeno, del miscuglio tonante.

Il residuo venne poi sottosposto a varie ricerche, anche spettroscopiche e spettrografiche per indagarne la natura e possibilmente la composizione.

1) Esame spettroscopico qualitativo. — Queste ricerche vennero compiute con un apparecchio simile a quello usato dal Prof. Piutti [1]: tale apparecchio è principalmente costruito per la ricerca dell'elio nelle roccie e nei gas, è quindi ideato in modo che, con una semplice immersione nell'aria liquida dell'apposito serbatoio contenente carbone di noccioli di ciliegio, si possa riscontrare l'elio. Per le nostre ricerche ci è parso opportuno aggiungere a tale apparecchio, senza che con ciò ne venga diminuita la praticità, una branca laterale unita a una specie di provetta di quarzo contenente della tornitura di calcio metallico; in questo modo è possibile operare un primo frazionamento del gas liberandolo dall'azoto, il che permette di riscontrare la presenza dell'argo (misto ad elio, ecc.) ed eventualmente di dosarlo; in seguito si passava al trattamento con aria liquida per riconoscere l'elio e il neo,

Con tale dispositivo in 10 cm.^{3} circa di gas potemmo identificare azoto, argo, elio e neo.

Ad eccezione dell'azoto, la presenza di tali gas venne confermata mediante fotografie fatte con uno spettrografo Krüss a tre prismi munito di prisma di confronto. Nella annèssa tavola riproduciamo due delle fotografie ottenute, in cui gli spettri del gas di Uliveto vengono confrontati con quelli dei gas puri. La fotografia I è stata ottenuta mediante lo spettrografo Krüss a tre prismi e usufruendo del prisma di confronto: essa riproduce lo spettro presentato dal gas dopo essere stato sottoposto al trattamento con carbone alla temperatura dell'aria liquida. La fotografia II ottenuta cogli stessi

[1] Gazz. Chim. It. vol. XL pag. 447.

mezzi riproduce lo spettro fornito dal gas dopo il trattamento con calcio metallico. Per la parte più leggera (elio e neo) si fecero fotografie anche allo spettrografo a reticolo per riscontrare l'eventuale presenza di altri gas; accanto alle caratteristiche r ghe dell'elio, mediante misure col comparatore, si confermò la presenza di alcune righe rosse del neo e specialmente della riga gialla (5852.65), tutte però deboli di quelle dell'elio.

Riguardo ai gas più pesanti (cripto e xeno) si seguì il metodo di Moureu e Lepape [1] consistente nel trattare il miscuglio dei gas rari con carbone a — 23° (cloruro di metile bollente); in tal modo si operò con 25 cm.^{3} circa di tale miscuglio seguendo le prescrizioni indicate da detti autori; il tubo di Plücker, preparato col residuo rimasto assorbito dal carbone a quella temperatura non mostrava però con evidenza che lo spettro dell'argo; senza voler negare che in tale gas siano contenuti cripto e xeno (tutto induce anzi a credere che siano presenti), si può dire che in caso ve ne sono piccole quantità, non identificabili coi comuni mezzi; ciò non appare strano se si pensa alla piccola quantità di gas impiegato e alle minime quantità di tali gas (in confronto agli altri costituenti) che in generale sono presenti nei gas naturali; ciò va anche messo in relazione col fatto che la reazione spettrale del cripto e dello xeno (specialmente di quest'ultimo) non è molto sensibile.

2) Analisi quantitativa del residuo. — Per ciò che concerne il rapporto $\frac{gas\ rari}{azoto}$ si fece la determinazione aggiungendo all'apparecchio usato per l'analisi spettroscopica qualitativa del residuo stesso un manometro assai sensibile (ne fu usato uno a spirale del Dr. v. Reden che dà $^1/_{1000}$ di mm.); leggendo la pressione prima e dopo l'assorbimento dell'azoto col calcio (il tubo di Geissler permetteva di constatare se la purificazione era completa) si otteneva il rapporto desiderato; una determinazione parallela fatta partendo da più grande quantità di residuo (350 cm.^{3}) purificandolo dall'azoto coi soliti mezzi e misurando infine il volume del gas rimasto, diede un risultato quasi identico; infatti come valore di quel rapporto si ottenne 1.53 di gas rari su 100 d'azoto nel 1° caso e 1.55 nel 2°; in media 1.54, valore

(1) Comptes Rendus 1909, II sem. pag. 1171.

un po' maggiore di quello ottenuto per l'aria (1.185 circa ([1])). Una ricerca simile fu eseguita per il rapporto $\frac{\textit{elio} + \textit{neo,}}{\textit{argo}}$ facendo l'assorbimento dell'argo, dopo quello dell'azoto con calcio, con carbone di noce di cocco alla temperatura dell'aria liquida ; ciò che rimaneva libero (He + Ne) fu trovato essere il 9-10 % dell'argo impiegato.

Con questi dati il residuo viene ad avere la seguente composizione :

N	cm.^{3}	98.46
A	»	1.39
He + Ne	»	0.15
	cm.^{3}	100.00

E il gas naturale viene ad essere così composto :

CO_2	cm.^{3}	93.7400
O	»	0.0900
N	»	6.0750
A	»	0.0858
He + Ne	»	0.0092
	cm.^{3}	100.0000

Come risulta da questi dati il gas esaminato non soltanto ha un residuo di gas nobili (riferito all'azoto) superiore a quello atmosferico, ma, e questo è assai notevole, esso ha anche, sempre riferendosi all'azoto, una percentuale di elio che è certamente di almeno 200 volte superiore al contenuto normale dell'aria ([2]), e questo fatto sta, molto probabilmente, in relazione colla forte radioattività dei gas.

Analisi qualitativa.

Fu eseguita sistematicamente sul residuo di 20 litri di acqua. Alcune prove furono eseguite, o direttamente sull'acqua, o concentrandone le quantità opportune.

L'analisi dimostrò la presenza nell' acqua delle seguenti sostanze :

([1]) Kellas (Proc. Roy. Soc. 59 pag. 66) trovò 1.186 cm.^{3} di gas rari su 100 cm.^{3} di N atmosferico ; Schloesing (Comptes Rendus 121, 605) trovò 1.183.

([2]) Secondo Claude (Comptes Rendus 148, pag. 1454) il contenuto di elio nell'aria è 1:200.000.

Silice	Alluminio
Acido solforico	Ferro
» cloridrico	Calcio
» fosforico	Magnesio
» carbonico	Sodio
» nitrico	Litio

Sostanze organiche (*traccie*)

Di tutte queste risultarono in notevoli quantità il sodio, il calcio, il magnesio, l'acido carbonico, il cloridrico, il solforico; in piccole quantità, sempre però dosabili, la silice, l'allumina, il ferro, l'acido fosforico, il litio.

Fra le altre numerose prove eseguite, e che dettero risultato negativo, van notate le seguenti: la ricerca dello iodio e del bromo, eseguita direttamente svaporando a piccolissimo volume quattro litri di acqua; quella dell'acido borico e del fluoro eseguita pure direttamente. Riuscirono del pari negative le ricerche allo spettroscopio per il bario e lo stronzio, per il potassio e gli altri metalli alcalini rari. Per quanto non vi sia dubbio che il ferro si trovi allo stato ferroso, pure, tenuto conto della sua piccolissima quantità e del fatto che si dovette dosare insieme all'allumina e all'acido fosforico, esso figura nei risultati dell'analisi e nelle tabelle come ossido ferrico.

Analisi quantitativa.

L'analisi quantitativa dell'acqua di Uliveto presenta difficoltà non lievi non tanto per il numero di componenti, quanto, sopratutto, per la rilevante quantità di calcio e di solfati in presenza di piccole quantità di silice e di metalli del terzo gruppo. Si è cercato perciò di eseguire le determinazioni, per quanto era possibile, indipendentemente l'una dall'altra in modo da rendere minimo il numero delle separazioni necessarie.

Residuo fisso. — Fu determinato ripetutamente sui campioni prelevati alla Sorgente. Si operò su 100 e 200 cc. di acqua, svaporando in capsula di platino a bagno di aria, seguendo le indicazioni di Mauro, Nasini, Piccini [1].

[1]) Analisi chimica delle acque potabili della città di Roma. — Tip. Cocchini, Roma, 1884, pag. 11.

Il residuo fu determinato con ogni cura alla temperatura di 100° e 180° pesando i recipienti di platino chiusi in grandi pesafiltri di vetro a tappo smerigliato a fine di impedire variazioni di peso sui piatti della bilancia. Si ottenne, per ogni determinazione, costanza perfetta di peso, ma il residuo risultò sempre di qualche centigrammo superiore al valore che rappresenta il peso totale degli ossidi trovati. Tale differenza, ben piccola nel caso nostro, non ha molto significato quando si considera che la conoscenza precisa del valore del residuo non è cosa di capitale importanza e che i dati ottenuti sono sufficientemente concordanti per giudicare sulla composizione del residuo stesso.

Non è facile stabilire la cause di tale lieve discordanza; presumibilmente essa è dovuta alla presenza di solfati in quantità relativamente abbondante e alla possibile esistenza di idrati stabili ancora a 180°.

Del resto nella analisi di acque minerali si son sempre presentate difficoltà non lievi per la determinazione del residuo ([1]).

Determinazione della silice. — Assai difficile riesce la separazione della silice a causa della grande quantità di solfato e di cloruro di calcio. Se si procede col metodo ordinario si ottengono sempre valori troppo alti dovuti alla presenza di un po' di sali di calcio. Risultati concordatissimi si ebbero procedendo in uno dei due modi seguenti.

15 litri di acqua si concentravano in una grande capsula di platino fino a ridurli al volume di circa 800 cc. Si raccoglieva allora su filtro tutto il carbonato e il solfato di calcio lavando completamente con acqua bollente. Il liquido filtrato, acido per acido cloridrico, si svaporava a secchezza nella stessa capsula di platino, seccando a 105° il residuo e procedendo poi nel modo solito. Restano però ancora traccie di calcio per cui è indispensabile trattare il precipitato, pesato fino a costanza di peso, con acido fluoridrico purissimo e acido solforico e controllare, per differenza di peso, la silice separata.

([1]) Vedasi a questo proposito: R. Nasini e F. Anderlini: Analisi chimica dell'acqua termale della sorgente del Monte Irone in Abano. Gazz. Chim. Ital. 24. I, 327 (1894).

R. Nasini e F. Anderlini: Analisi chimica delle Acque delle R. Saline e Bagni di Salsomaggiore. — Ibid. 30. I, 305 (1900).

R. Nasini, M. G. Levi, F. Ageno: Indagini chimico-fisiche e analisi dell'acqua ferrico-arsenicale di Roncegno. Ibid. 39. II (1909).

Risultati migliori si ebbero svaporando 15 litri di acqua fino quasi a secchezza in capsula di platino, bollendo con carbonato ammonico che non lascia residuo, filtrando e lavando il precipitato ottenuto. Il liquido filtrato fu acidificato con acido cloridrico e, separata la silice nel solito modo, si controllò la sua purezza con acido fluoridrico e acido solforico.

Determinazione del ferro, dell'alluminio e dell'acido fosforico. — Trovandosi essi presenti in minime quantità e non avendo essi almeno, per quanto oggi si conosca, grande importanza nella composizione di un'acqua, quando beninteso si tratti di quantità piccolissime, abbiamo creduto inutile procedere ad una separazione fra loro e ci siamo contentati di dosarli complessivamente. A questo scopo svaporavamo a piccolo volume 15 litri di acqua, raccoglievamo su filtro il carbonato e il solfato di calcio deposti e il liquido filtrato si svaporava insieme alle acque di lavaggio fino a secchezza entro capsula di platino, dopo averlo acidificato con acido cloridrico. Si eliminò allora nel solito modo la silice. Il liquido separato per filtrazione dell'acido silicico, ossidato con acido nitrico, fu precipitato con ammoniaca in capsula di platino e il prodotto raccolto su filtro fu completamente lavato. Per eliminare le traccie di calcio s'è dovuto ridisciogliere in acido cloridrico, neutralizzare quasi completamente con una soluzione diluita di carbonato ammonico fino a che non aumenta più il leggero intorbidamento prodotto, e il precipitato ottenuto, che contiene tutto il ferro e l'allumina combinati con l'acido fosforico, fu seccato e pesato.

Determinazioni del calcio. — Per questa determinazione bastano 250 cc. di acqua. Questi, previa acidificazione con acido cloridrico, son ridotti a minor volume, ed eliminate le traccie minime di ossido ferrico e allumina mediante cloruro ammonico e ammoniaca, si precipita il calcio come ossalato nel solito modo. Il precipitato, calcinato e pesato fino a costanza di peso, fu sciolto nuovamente in acido cloridrico e riprecipitato per allontanare le traccie eventuali di magnesio e, eventualmente, anche di silice che vi potevano esser commiste.

Determinazioni del magnesio. — Per dosare con esattezza il magnesio apparve sufficiente svaporare a piccolo volume due litri dell'acqua. Attesa la grande quantità di calcio presente, risultò miglior metodo eliminarne la più gran parte con carbonato ammonico

in presenza di cloruro ammonico e ammoniaca. Il precipitato si depone ben cristallino e facilmente filtrabile e lavabile anche per rilevanti quantità, cosa questa che non può dirsi per l'ossalato. Il rimanente calcio fu precipitato come ossalato. Per l'eliminazione della quasi totalità dei sali ammoniacali si preferì il metodo di Jannasch. Si portò poi a secco completamente e il residuo fu sciolto in acido cloridrico diluito. Per filtrazione si eliminavano le traccie di silice e si precipitò il magnesio nel solito modo con fosfato sodico e ammoniaca.

Determinazione degli alcali. — Per dosare gli alcali risultò sufficiente adoperare 500 cc. dell'acqua. Il calcio si eliminò con l'identico procedimento seguito nella determinazione del magnesio. I sali ammoniacali furon eliminati completamente dapprima col metodo di Jannasch, poi riscaldando in muffola. Con cloruro di bario e acqua di barite si eliminò contemporaneamente il magnesio e l'acido solforico. Il bario in eccesso fu precipitato con carbonato ammonico, il filtrato fu portato a secco cautamente in capsulina di platino in bagno di aria e poi riscaldato in muffola sino ad eliminazione compieta dei sali ammoniacali e pesato.

Determinazione del litio. — Le gravi difficoltà che s'incontrano nella determinazione ponderale del litio in special modo quando con piccole quantità di esso siano presenti grandi quantità di calcio e di magnesio, sono state ripetutamente messe in rilievo. P. Tassinari e C. Marchetti, nell'analisi appunto dell'acqua di Uliveto, provata sperimentalmente la difficoltà pratica e l'inattendibilità dei risultati della determinazione ponderale del litio in tali condizioni, elaborarono un ingegnoso metodo per dosarlo spettroscopicamente. R. Nasini e F. Anderlini (1) raccomandano i metodi spettroscopici del Ballmann e del Föhr con opportune modificazioni (2).

Noi adoperammo appunto il metodo Ballmann Föhr con le modificazioni Nasini-Anderlini.

(1) Relazione intorno all'analisi chimica dell'acqua della sorgente del Monte Irone in Abano - Padova. Crescini. 1894. Relazione intorno all'analisi chimica delle Acque delle R. Salino e Bagni di Salsomaggiore: Gazz. Chim. Italiana, 30 I, 305, (1900).

(2) Ranzoli — Contributo all'analisi quantitativa delle acque litinifere: confronto del metodo spettroscopico con altri metodi più usati. Gazz. Chimica Ital. 31, I, 40, 1901.

1000 cc. dell'acqua di Uliveto furon ridotti per evaporazione a 250 cc. La massima parte del calcio e del magnesio si depositarono come carbonati. La soluzione più concentrata in litio, così ottenuta, si esaminò allo spettroscopio, e si diluì metodicamente sino a trovare i limiti, fra loro sufficientemente vicini, per i quali la linea α del litio era ancora visibile, o scompariva nello spettro. Determinata la composizione di queste soluzioni e presane la media, si preparò per tentativi la soluzione di confronto di identica composizione.

Determinazione del cloro. — Per dosare il cloro si adoperarono 250 cc. dell'acqua. Previa acidificazione con acido nitrico si precipitò senz'altro il cloro con nitrato di argento. Risultò inutile eliminare la silice data la sua quantità.

Determinazione dell'acido solforico. — Fu eseguita su 500 cc. dell'acqua. Dopo aver acidificato con acido cloridrico e ridotto a minor volume, vennero eliminati l'ossido ferrico e l'allumina con cloruro ammonico ed ammoniaca. Il precipitato di solfato di bario calcinato e pesato venne ripreso con fluoruro ammonico e acido solforico per eliminare la silice.

Determinazione dell'acido carbonico. — Sono sufficienti circa 200 cc. di acqua presi alla sorgente con le precauzioni suaccennate in palloncini contenenti idrato e cloruro di calcio.

Nel precipitato fu poi determinato l'acido carbonico sia con il classico metodo Fresenius-Classen. sia con il metodo di Winkler (1).

Per l'acido carbonico combinato e semicombinato abbiamo tentato di applicare il metodo di Lunge (2), ma non si ebbero risultati concordanti a causa della presenza dei vari sali. Neppure il metodo Trillich (3) per la determinazione dell'acido carbonico libero è qui applicabile a causa della grande quantità di anidride carbonica presente, che, come Winkler ha pure osservato, influenza i risultati; si ottengono sempre valori troppo alti e la fine della reazione non è

(1) Z. f. analyt. Chem. 42, 736 (1903)

(2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, 229; 1893, 895. Inoltre Z. f. analyt-Chem. Bd. 42, 785.

(3) Trillich-Emmerich. Anleitung z. hygienisch. Untersuchungen. 3 Aufl. München 1902 pag. 120. Inoltre: Die Vereinbarungen z. einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nährung-und Genussmittel. Berlin 1899. Heft. 2 pag. 160.

H. Noli. — Gesundheitingenieur, 1908, pag. 485.

ben netta. Abbiamo perciò preferito eseguire separatamente il processo Borchers [1], consigliato dal Classen per l'acido libero e semicombinato da una parte e quello combinato dall'altra, mentre un controllo più esatto si aveva dall'analisi dei gas estratti dall'acqua mediante la pompa a mercurio.

Nelle tabelle seguenti riassumiamo i risultati analitici da noi ottenuti e i probabili aggruppamenti delle sostanze disciolte. Per i calcoli ci siamo sempre riferiti ai pesi atomici internazionali della tabella dell'anno 1912.

Quanto all'aggruppamento in sali non ci siamo voluti allontanare molto da quelli generalmente adottati, anche per mettere in evidenza che l'acqua conserva il suo tipo.

Nella tabella I per residuo fisso calcolato si intende il numero che si ottiene moltiplicando la conducibilità elettrica per il coefficiente 686,488, coefficiente adottato da Levy e Henriet. Per le acque di composizione, diremo cosi, normale si hanno risultati assai concordanti tra l'esperienza e il calcolo, e buon accordo si ha anche per l'acqua di Uliveto [2].

In riguardo alla esattezza delle analisi riportiamo come controllo gli equivalenti in idrogeno degli acidi e delle basi

Equivalenti in idrogeno

Cl	= 0,010257	Ca	= 0,021900
SO_4	= 0,009415	Mg	= 0,003243
CO_3	= 0,021006	Na	= 0,015494
		Li	= 0,000096
	0,040678		0,040733

Equivalente in idrogeno delle basi = 0,040733
» » » degli acidi = 0,040678

Differenza 0,000075

[1] Journal f. prakt. Chem. (N. F.) 17, 353 (1878). Classen. Ausgew. Methoden II 188 (1903).

[2] Vedi l'interessante Memoria del Dr. G. Bonmartini. « Sulla importanza della determinazione della resistenza elettrica delle acque e sulla relazione fra questa e la quantità delle sostanze in soluzione ». (Comunicazione fatta il 24 novembre 1911 alla Società toscana di Igiene in Firenze).

Come si vede la differenza è assai piccola: ci sarebbe un piccolo eccesso nella somma degli equivalenti delle basi, ma bisogna tener conto che esso è più che compensato dalla silice, una parte della quale dovrebbe anzi ritenersi che si trovi allo stato libero.

TABELLA I

Residuo fisso, gaz disciolti, costanti fisiche.

Residuo fisso seccato a 105°		2,4400
» » » » 180°		2,3800
Gas disciolti in un litro d'acqua a 27°,6		
Anidride carbonica		769,12
Ossigeno		0,33
Residuo (azoto e gas rari)		16,81
Totale gas disciolti		786,26
Ossigeno ottenuto per determinazione diretta		0,228
Peso specifico	D_4^{25} =	1,0003
Punto di congelamento	Δ =	0,16
Pressione osmotica	P =	1,928 atmo.
Concentrazione osmotica	Millimol. =	86,505
Conducibilità specifica a 25°	K_{25} =	0,003404
Grado medio di dissociazione a 18°	α =	0,72
Residuo fisso calcolato dalla conducibilità elettrica	gr. =	2,3368

TABELLA II.

Sostanze componenti il residuo di un litro d'acqua espresse in metalli e residui alogenici.

Nome e formula		Gr. per 1 litro di acqua
Sodio	Na	0,35331
Litio	Li	0,00066
Calcio	Ca	0,43436
Magnesio	Mg	0,03900
Cloro	Cl	0,36075

Residuo solforico	SO_4	0,44868
» carbonico combinato	CO_3	0,62475
Fosfati di ferro e di alluminio	$P_2O_5Fe_2O_3Al_2O_3$	0,00466
Silice	SiO_2	0,02036
	Somma	2,28653

TABELLA III.

Sostanze disciolte in un litro d'acqua espresse in ioni.

Nome e formula		Gr. per 1 litro di acqua
Ione sodico	$Na^{\cdot}$	0,35331
» litico	$Li^{\cdot}$	0,00066
» calcico	$Ca^{\cdot\cdot}$	0,43436
» magnesio	$Mg^{\cdot\cdot}$	0,03900
» cloridrico	Cl'	0,36075
» solforico	SO_4''	0,44868
» carbonico	HCO_3'	1,27055
Silice	SiO_2	0,02036
Fosfati di ferro e di alluminio	$P_2O_5.Fe_2O_3 : Al_2O_3$	0,00466
	Somma	2,93233
Acido carbonico libero		1,52097
	Somma	4,45330

TABELLA IV.

Sostanze disciolte in un litro d'acqua espresse in ossidi.

Nome e formula		Gr. per 1 litro di acqua
Ossido di sodio	Na_2O	0,47620
» » litio	Li_2O	0,00143
» » magnesico	MgO	0,06466
» » calcio	CaO	0,60780
Anidride solforica	SO_3	0,37394
» carbonica	CO_2	2,43728
» silicica	SiO_2	0,02036
Cloro	Cl	0,36075
Fosfati di ferro e di alluminio	$P_2O_5Fe_2O_3Al_2O_3$	0.00466
	Somma	4.34708

Tabella V

Sostanze disciolte in un litro d'acqua espresse in sali.

Nome e formula		Gr. per 1 litro di acqua
Bicarbonato di sodio	$NaHCO_3$	0,21707
» » litio	$LiHCO_3$	0,00647
» » calcio	$Ca(HCO_3)_2$	1,47064
Cloruro » sodio	$NaCl$	0,38840
» » calcio	$CaCl_2$	0,19587
Solfato » sodio	Na_2SO_4	0.43568
» » magnesio	$MgSO_4$	0,19308
Silice	SiO_2	0,02036
Fosfati di ferro e di alluminio	$P_2O_3Fe_2O_3Al_2O_3$	0,00466
Acido carbonico libero	CO_2	1,52097
	Somma	4,45320

Nella tabella V. è data la composizione dell'acqua di Uliveto espressa in sali. La rappresentazione in sali è sempre arbitraria, naturalmente anche quando la dissociazione in soluzione non sia completa; e la rappresentazione in ioni, pur essendo il dato immediato e sicuro dell'analisi, non corrisponda del tutto allo stato reale delle sostanze disciolte nell'acqua. Come grado medio di dissociazione per l'acqua di Uliveto abbiamo trovato il valore assai probabile di 0,7 circa. Parte dunque dei componenti sono raggruppati a formar molecole indissociate e noi dobbiamo ammettere che siano presenti in soluzione, in proporzione più o meno grande, tutti quei sali che si posson formare combinando fra loro i ioni, eccezioni fatte per alcuni ioni che si trovino in quantità piccolissima. Sulle quantità relative di questi sali nulla possiamo dire di sicuro; però come criterio dobbiamo seguire la legge dell'azione di massa, ammettere cioè che le basi ad es.: siano ripartite fra gli acidi in proporzione della concentrazione di questi ultimi ed inversamente. Con queste premesse, partendo dalla tabella dell'analisi, tenendo conto del grado di dissociazione e della legge di Kohlrausch sull'indipendenza della velocità di migrazione degli ioni, possiamo farci un'idea approssimativa, anche quantitativamente, dello stato delle sostanze in soluzione.

La silice si trova in soluzione allo stato colloidale, i sali di ferro e di alluminio, data la minima concentrazione, sono senza dubbio alcuno completamente idrolizzati e quindi gli idrati si può ammettere che sieno pur essi allo stato colloidale. Trascurando poi l'acido fosforico, per la sua piccolissima quantità, ci rimane la seguente tabella in cui i componenti sono espressi in ioni e le concentrazioni in equivalenti 10^5 per litro.

TABELLA VI.

Ione sodico	$Na^{\cdot}$	$C \times 10.^5$	1536.13
Ione litico	$Li^{\cdot}$	»	9.00
Ione calcico	$Ca^{\cdot\cdot}$	»	2166.97
Ione magnesico	$Mg^{\cdot\cdot}$	»	234.83
Ione cloro	Cl'	»	1017.34
Ione solforico	SO_4''	»	934.06
Ione carbonico	HCO_3'	»	2082.86

Per la legge di Kohlrausch dell'indipendenza della velocità di migrazione degli ioni, la conducibilità di un sale, ad es. di NaCl è data dalla somma di due termini indipendenti specifici dei corrispondenti ioni $Na^{\cdot}$ e Cl' alla diluizione in questione, qualunque altra specie di ioni si trovi in soluzione. Piuttosto dunque di servirci del grado medio di dissociazione, dianzi calcolato, è preferibile calcolare per ciascun singolo ione, il suo grado di dissociazione profittando della legge di Kohlrausch. Però, come mise in rilievo Roloff (1), bisogna por mente, nel caso nostro in special modo, che agli ioni bivalenti come $Mg^{\cdot\cdot}$ $Ca^{\cdot\cdot}$, spettano due conducibilità differenti a seconda che siano combinati con anioni monovalenti o bivalenti e che quindi bisogna interpolare fra i due possibili valori, corrispondentemente al rapporto numerico degli anioni monovolenti e bivalenti. In secondo luogo i sali agiscono reciprocamente sul valore della loro dissociazione: di ciò possiamo tener conto, introducendo nel calcolo, invece della concentrazione reale dei singoli ioni, una concentrazione apparente nel modo determinato da Roloff. Il calcolo come si vede è fondato su molte, forse troppe, approssimazioni, ma poichè si tratta di ottenere valori p[illegible]bili, e perchè l'adoperabilità

(1) Roloff — Die physik. Analyse der Mineralwässer l. c.

del metodo, sia per il calcolo della conducibilità specifica che delle altre costanti chimico-fisiche è stata largamente dimostrata [1], possiamo senz'altro ritenerle sufficiente allo scopo.

Nella tabella seguente la prima colonna dà la concentrazione totale in equivalenti $\times 10^5$, quale risulta dalla tabella dell'analisi, la seconda colonna la concentrazione in ioni equivalenti calcolata come si è esposto, la terza colonna la stessa concentrazione in grammi. L'acido carbonico anche perchè mancano i dati necessari per il calcolo diretto, è ottenuto per differenza.

TABELLA VII.

	Quantità totale delle sostanze disciolte in 1 litro d'acqua quali risultano dall' analisi, espresse in Equivalenti $\times 10^5$	Quantità degli ioni liberi esistenti in 1 litro di acqua $\times 10^5$	Concentrazione in grammi corrispondente agli ioni liberi.
Na	1536.13	1304.32	0.29999
Li	9.00	9.00	0.00066
Ca	2166.97	1423.70	0.28538
Mg	324.83	220.88	0.02686
Cl	1017.34	911.71	0.32329
SO_4	934.06	669.72	0.32170
HCO_3	2082.86	1376.47	0.83965

La differenza fra la concentrazione totale e la concentrazione in ioni, dà la quantità dei singoli cationi e anioni che entrano a far parte di molecole indissociate. Per raggruppare in sali suddividiamo le basi fra gli acidi proporzionalmente alle concentrazioni di questi ultimi.

[1] Roloff l. c.

TABELLA VIII.

	Quantità dei sali indissociati disciolti in 1 litro di acqua espresse in Equivalenti $\times 10^5$	Concentrazioni dei sali indissociati, disciolti in 1 litro d'acqua, espresse in grammi
Cloruro sodico	22.69	0.01326
Solfato sodico	56.78	0.04033
Bicarbonato di sodio	152.32	0.12795
Cloruro di calcio	72.75	0.04038
Solfato di calcio	182.08	0.12394
Bicarbonato di calcio	488.42	0.39584
Cloruro di magnesio	10.18	0.00484
Solfato di magnesio	25,46	0.01532
Bicarbonato di magnesio	68.28	0.04996

Volendo quindi esprimere, secondo i dati più probabili forniti dalla chimica fisica, lo stato delle sostanze disciolte nell'acqua di Uliveto, cioè mettere in evidenza quali e quanti sali sono allo stato non dissociato e quali e quanti componenti si trovano allo stato di ioni, giungiamo al risultato che è riassunto nella tabella IX. Se tali induzioni ed i relativi risultati possono essere utili dal punto di vista terapeutico e fisiologico spetta ai medici e agli idrologi di considerare, mettendo tutto in relazione colle proprietà che l'acqua spiega nell'organismo. Dobbiamo notare però che dal lato qualitativo tutto si riduce ad ammettere, salvo eccezioni, come nel caso nostro pel litio, la possibilità dell'esistenza di tutti i sali a cui gli anioni e i cationi possono dar luogo unendosi insieme. Così ogni considerazione di ordine terapeutico non potrebbe esplicarsi che in riguardo alle singole quantità degli joni e dei sali.

TABELLA IX.

Probabile aggruppamento delle sostanze disciolte in un litro d'acqua in base alle attuali teorie chimico-fisiche.

Nome e Formula		Equivalenti $\times 10^5$	Grammi
Ione sodico	$Na^{\cdot}$	1304.32	0.29999
» litico	$Li^{\cdot}$	9.00	0.00066
» calcico	$Ca^{\cdot\cdot}$	1423.70	0.28538
» magnesico	$Mg^{\cdot\cdot}$	220.88	0.02686
» cloridrico	Cl'	911.71	0.32329
» solforico	SO_4''	669.72	0.32170
» carbonico	HCO_3'	1376.47	0.83965
Cloruro sodico	$NaCl$	22.69	0.01326
Solfato sodico	Na_2SO_4	56.78	0.04033
Bicarbonato sodico	$NaHCO_3$	152.32	0.12795
Cloruro di calcio	$CaCl_2$	72.75	0.04038
Solfato di calcio	$CaSO_4$	182.08	0.12394
Bicarbonato di calcio	$Ca(HCO_3)_2$	488.42	0.39584
Cloruro di magnesio	$MgCl_2$	10.18	0.00484
Solfato di magnesio	$MgSO_4$	25.46	0.01532
Bicarbonato di magnesio	$Mg(HCO_3)_2$	68.28	0.04996
Silice	SiO_2		0.02036
Fosfato di ferro e di alluminio	$\left\{ \begin{array}{l} Al_2O_3 \\ Fe_2O_3 \end{array} \right. \cdot P_2O_5$		0.00466
			2.93437
Acido carbonico libero			1.52097
		Somma	4.45534

CONCLUSIONI.

La nostra analisi conferma che la composizione dell'acqua di Uliveto si mantiene assai costante e conserva perfettamente il suo tipo: piccole infatti sono le differenze che essa presenta rispetto a quella eseguita sino dal 1874 dai professori P. Tassinari e C. Marchetti: inoltre essa mette ancora una volta in evidenza la felice as-

sociazione dei diversi mineralizzatori dell'acqua e dà ragione di una parte almeno dei benefici effetti accertati dalla pratica secolare.

Ma le indagini chimico-fisiche mettono in luce una proprietà che era sin qui sconosciuta nelle acque di Uliveto cioè la loro veramente notevole radioattività dovuta per la massima parte ad emanazione di radio. Con la radioattività sta in correlazione la ricchezza in elio dei gas, ricchezza veramente non comune nei gas delle acque minerali italiane.

Se la presenza dell'emanazione sia anch'essa in rapporto con alcune delle proprietà salutari dell'acqua di Uliveto spetta agli idrologi e ai medici di stabilire. Certo l'ultima parola non è ancora detta, ma appare sempre più evidente che quelle acque minerali che più giovano nelle alterazioni del ricambio sono il più spesso notevolmente radioattive, onde sempre più si va estendendo l'uso per bevanda e per bagni di acque rese artificialmente radioattive e la istituzione di emanatori radioattivi; le scaturigini di Uliveto sarebbero un eccellente emanatorio radioattivo naturale.

Pisa — Istituto di chimica generale della R. Università.

Contribuzione allo studio della pozzolana

Nota di G. GIORGIS e G. GALLO.

Studiando l'azione dell'acqua di calce sulla pozzolana noi avevamo osservato che durante tale trattamento, questa rigonfia trasformandosi man mano in una massa fioccosa (1), la quale probabilmente deve essere il prodotto della combinazione degli elementi attivi della pozzolana colla calce; per cui si credette interessante intraprenderne lo studio analitico.

Le pozzolane scelte per lo scopo furono tre: la S. Paolo, che è tuttora considerata come il prototipo delle pozzolane romane; quella di Pratolungo che è una pozzolana dello stesso tipo della S. Paolo a cui rassomiglia per colore ed altre proprietà (2) e quella di Bacoli.

(1) Dott. Gino Gallo. Studio Microscopico delle Malte a pozzolana, Gazz. Chim. It. Anno XXXVIII p. II.

(2) Dott. Claudio Agostinelli. Pozzolana di Pratolongo. Annali della Società degli Ingegneri ed architetti italiani, fasc. 1°, 1907.

Due grammi di ciascuna di esse, polverizzata finamente, vennero trattati separatamente con acqua di calce satura e vi si lasciarono soggiornare per sei mesi, avendo cura di rimuovere giornalmente il tutto mediante un agitatore, per diverse ore.

Dopo tale epoca la sostanza mucillagginosa formatasi venne separata dalla pozzolana residua mediante replicate levigazioni e decantazioni, servendoci sempre, come liquido, di acqua di calce satura, e raccoltala sopra un filtro venne seccata alla pressa.

I due prodotti così ottenuti per ciascuna delle pozzolane, vennero sottoposti ai seguenti trattamenti:

1° Trattamento
- 1ª Porzione: di questa si determinò la perdita di peso a 110° e poi a calcinazione; quindi venne trattata con acido cloridrico N a $b.m.$ per mezz'ora; si filtrò e del soluto venne determinata la composizione, mentre il residuo venne calcinato e pesato.
- 2ª Porzione: su questa si fece la determinazione dell'anidride carbonica, spostandola con acido cloridrico N, si filtrò e si determinò come nel caso precedente la composizione del soluto. Il residuo insolubile in acido cloridrico, venne trattato con potassa al 5 %, determinando la composizione della parte sciolta: mentre la parte rimasta indisciolta in potassa, venne calcinata e pesata.

2° Trattamento: Nel prodotto mucilagginoso si determinò, come sopra, la perdita di peso a 110° e poi per calcinazione. Quindi si fece la soluzione in acido cloridrico N e la soluzione venne analizzata a parte. Il residuo insolubile venne trattato con potassa al 5 %, mentre la parte rimasta ancora indisciolta venne calcinata e pesata.

I risultati analitici ottenuti, sono raccolti nelle due tavole seguenti; nella 1ª tavola è riportata la composizione della sostanza mucillagginosa ricavata da ciascuna delle pozzolane dopo essicazione all'aria; nella 2ª tavola invece quella della stessa sostanza essicata a 110°.

TAV. I.

POZZOLANE	S. Paolo — I. trattamento con acqua di calce — 1. Porzione	S. Paolo — I. trattamento con acqua di calce — 2. Porzione	S. Paolo — II.	Pratolungo — I. Trattamento — 1. Porzione	Pratolungo — I. Trattamento — 2. Porzione	Pratolungo — II.	Bacoli — I. Trattamento — 1. Porzione	Bacoli — I. Trattamento — 2. Porzione	Bacoli — II.
Acqua a 100°	13,36	13,36	3,65	11,37	11,37	3,87	4,46	4,46	2,74
Perd. di peso per calcin. sopra 110°: Acqua sopra 110°	14,48	6,21	15,48	14,09	4,72	15,10	15,36	9,35	15,00
Perd. di peso per calcin. sopra 110°: Anidride carbon.		8,27			9,37			6,01	
Soluzione in acido cloridico: Anidride silicica (SiO^2)	8,39	12,30	12,62	8,72	—	12,14	9,34	12,08	10,91
Soluzione in acido cloridico: Allumina (Al^2O^3)	5,57	5,35	9,01	5,07	—	11,16	7,01	3,19	8,37
Soluzione in acido cloridico: Ossido ferrico (Fe^2O^3)	3,52	1,17		4,49	—		2,46	1,05	
Soluzione in acido cloridico: Calce (CaO)	16,01	17,64	15,49	16,72	—	15,47	14,04	16,16	13,94
Soluzione in acido cloridico: Magnesia (MgO)	0,40	—	—	0,26	—	—	0,26	0,25	—
Soluzione in potass.: Anidride silicica (SiO^2)	—	10,97	11,46	—	—	9,46	—	—	10,38
Soluzione in potass.: Allumina (Al^2O^3)	—	—	1,34	—	—	1,12	—	—	1,55
Resid. insol.	37,17	24,72	29,26	37,73	—	31,29	45,09	32,56	32,11
Resid. insol.: Anidride silicica (SiO^2)		9,76						17,55	
Resid. insol.: Allumina (Al^2O^3)		0,77						3,20	
Resid. insol.: Ossido ferrico (Fe^2O^3)		6,73						4,17	
Resid. insol.: Calce (CaO)		3,32						1,25	
Resid. insol.: Magnesia (MgO)		2 —						—	
Resid. insol.: Sostanze non dosate per differ.		2,14						2,39	
Sostanze non dosate per differenza	1,10	0,01	1,70	1,55	—	0,39	1,58	1,50	5 —
Totale	100 —	100 —	100,00	100,00		100,00	100,00	100,00	100,00

Tav. II.

POZZOLANE	S. Paolo — I. Trattamento con acqua di calce — 1. Porzione	S. Paolo — I. Trattamento con acqua di calce — 2. Porzione	S. Paolo — II.	Pratolungo — I. Trattamento — 1. Porzione	Pratolungo — I. Trattamento — 2. Porzione	Pratolungo — II.	Bacoli — I. Trattamento — 1. Porzione	Bacoli — I. Trattamento — 2. Porzione	Bacoli — II.
Perd. di peso per calcin. sopra 110° — Acqua sopra 110°	16,71	7,16	16,07	15,90	5,32	15,72	16,08	9,79	15,42
Perd. di peso per calcin. sopra 110° — Anidride carbon.		9,55			10,57			6,30	
Soluzione in acido cloridico — Anidride silicica . (SiO^2)	9,68	14,20	13,10	9,84	—	12,63	9,78	12,64	11,23
Soluzione in acido cloridico — Allumina . . (Al^2O^3)	6,43	6,17	9,35	5,72	—	11,61	7,31	3,33	8,60
Soluzione in acido cloridico — Ossido ferrico . (Fe^2O^3)	4,06	1,35		5,06	—		2,99	1,09	
Soluzione in acido cloridico — Calce . . . (CaO)	18,48	20,36	16,08	18,87	—	16,09	14,69	16,92	14,33
Soluzione in acido cloridico — Magnesia . . (MgO)	0,46	—	—	0,89	—	—	0,27	0,26	—
Soluzione in potass. — Anidride silicica (SiO^2)	—	12,67	11,89	—	—	9,84	—	12,52	10,67
Soluzione in potass. — Allumina . . Al^2O^3	—	—	1,39	—	—	1,16	—	1,50	1,60
Resid. insol.	42,91	28,53	30,36	42,57	—	32,55	47,20	34,08	33,01
Resid. insol. — Anidride silicica . . (SiO^2)		11,27						18,37	
Resid. insol. — Allumina . . . (Al^2O^3)		0,89						3,35	
Resid. insol. — Ossido ferrico . . (Fe^2O^3)		7,77						4,36	
Resid. insol. — Calce . . . . (CaO)		3,83						1,31	
Resid. insol. — Magnesia . . . (MgO)		2,30						—	
Resid. insol. — Sostanze non dosate per differ.		2,47						6,69	
Sostanze non dosate per differenza .	1,27	0,01	1,76	1,75	—	0,40	1,65	1,57	5,14
Totale . .	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00	100,00	100,00

Dall'esame della Tav. II emerge come l'azione della calce sulle due prime pozzolane S. Paolo e Pratolungo, sia proceduta in modo concorde, bastando per persuadersene, il paragonare i percentuali che le riguardano riportati nelle colonne corrispondenti per le diverse pozzolane e quelli, per una stessa pozzolana, del 1° trattamento con acqua di calce (1ª porzione) con quelle del 2° trattamento [1].

Per la Bacoli invece mentre si osserva la stessa uniformità per quanto si riguarda ai due trattamenti fatti su di essa, questa uniformità cessa quando si fa il paragone coi risultati delle altre pozzolane; il residuo insolubile sopratutto è in ogni caso assai maggiore che per altre pozzolane, sia prima che dopo il trattamento con potassa.

Ora se la parte sciolta nell'acido cloridrico e nella potassa, sta ad indicare la parte su cui la calce ha reagito, mentre il residuo insolubile dopo questo trattamento ci rappresenta invece la parte della pozzolana rimasta inattaccata, il fatto che questo residuo è maggiore nella Bacoli che nelle altre, è appunto in relazione con quanto già ebbero a rilevare Luiggi e Cardi [2] e che facemmo rilevare anche noi [3], cioè che *la pozzolana di Bacoli ha presa più lenta.*

Questo procedere concorde dell'azione della calce sulla pozzolana dello stesso tipo e sulla stessa pozzolana nei trattamenti diversi, ci sembra essere un indizio della tendenza alla formazione di composti definiti.

Dobbiamo però convenire che, almeno nello spazio di tempo di sei mesi, durante il quale noi abbiamo sperimentato, si è ancora lontani dal limite e per persuadersene basta considerare il percentuale basso di calce trovato nella sostanza mucillagginosa, in confronto dalle

[1] Perchè il residuo insolubile nell'acido cloridrico del 2° trattamento sia paragonabile per ciascuna pozzolana a quello del 1°, bisogna aggiungere ad esso i percentuali di silice e di allumina asportati da esso dalla soluzione di potassa al 5 %, trattamento che non venne fatto subire al residuo insolubile del 1° trattamento con calce.

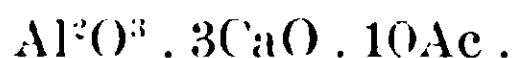
[2] Luiggi e Cardi. Esperimenti su calci, pozzolana, ecc. ecc. Giornale del Genio Civile, parte non ufficiale 1893.

[3] G. Giorgis e U. Alvisi. Pozzolane naturali e artificiali. Gazz. Chim. It. Tom. 30 parte I.

G. Giorgis e G. Gallo. Contribuzione allo studio della pozzolana e del suo valore tecnico. Gazz. Chim. It. voi. 36.

quantità di silice e di allumina, tanto più quando si tenga conto che da detto percentuale totale di calce trovata, si deve detrarre quella combinata coll'anidride carbonica.

Per cui resterebbe confermato, quanto uno di noi [1] aveva precedentemente osservato, che se un composto definito comincia a formarsi in un tempo relativamente breve con l'allumina, la totale combinazione degli elementi idraulici della pozzolana colla calce, richiede invece un tempo assai lungo. Infatti, se si confrontano i tenori di calce (dedotta quella combinata colla CO^2) ed i tenori dell'acqua combinata, si trova precisamente che questi stanno in accordo, in modo soddisfacente coi rapporti secondo i quali la calce e l'acqua, entrano a formare il composto definito:

$$Al^2O^3 . 3CaO . 10Ac .$$

	Acqua calcolata	Acqua trovata
S. Paolo . .	5,98 %	6,21 %
Pratolungo .	4,96 »	4,72 »
Bacoli. . .	9,35 »	9,15 »

I risultati ottenuti per quanto incompleti, crediamo però ci autorizzino a sperare che rifacendo il saggio in modo da evitare l'azione dell'acido carbonico, azione che nel caso nostro ci impedisce di osservare e seguire bene il fenomeno della presa per quello che riguarda l'azione della calce sugli elementi della pozzolana, ed avendo cura di mantenere, con un dispositivo adeguato allo scopo, la soluzione di calce sempre satura in modo cioè da riprodurre lo stato di fatto in cui ci troviamo in pratica, di poter per questa via ottenere dei risultati interessanti.

Vogliamo inoltre far osservare come il residuo insolubile dopo il trattamento con acido cloridrico e potassa non sia costituito da pozzolana inalterata, poichè la sua composizione non corrisponde affatto a quella di essa.

Diffatti il residuo della S. Paolo e della Bacoli che si trovano nella Tav. II, (1° trattamento con acqua di calce, 2ª porzione), riportati a 100 parti, risultano così costituiti:

(1) Dr. G. Gallo. Studio microscopico delle malte a pozzolana, loc. cit.

	S. Paolo	Bacoli
Anidride silicica.	39,48	53,90
Allumina	3,12	9,83
Ossido ferrico	27,22	12,81
Calce	13,43	3,84
Magnesia	8,09	—
Sostanze non dosate per differenza .	8,66	19,62
	100,00	100,00

mentre le relative pozzolane, detrattavi l'acqua per essere paragonàbili ai residui di cui sopra hanno invece le seguenti composizioni:

	S. Paolo (1)	Bacoli (2)
Anidride silicica. . . .	49,70	56,89
Allumina	16,52	18,33
Ossido ferrico	13,16	5,22
Calce	10,19	3,54
Magnesia	3,92	1,46
Sostanze non dosate per diff. .	6,51	14,56
	100,00	100,00

diverse da quelle soprariportate dei residui insolubili.

Ciò si spiega solo ammettendo che l'azione della calce sui granelli di pozzolana, non si eserciti uniformemente su tutti i componenti di essa.

Prima di finire, poichè ce ne viene l'opportunità vogliamo aggiungere qualche osservazione alla nota di E. Manzella: Contributo allo studio delle pozzolane italiane. Ricerche su una pozzolana in Sicilia (3).

Verso la fine di detta nota egli prova sul materiale su cui egli ha intraprese le sue ricerche, il metodo da noi proposto per giudicare dei valore tecnico delle pozzolane, basato sulla conducibilità delle malte fatte con esse e ripete in forma molto riassuntiva le conclusioni negative a cui noi eravamo giunti nel nostro lavoro; non occupandosi affatto di quella positiva riguardante la constata-

(1) Analisi del prof. Cavazzi.
(2) Analisi del prof. Rebuffat.
(3) Gazz. Chim. Ital., An. 41 P. II, 1911.

zione delle sofisticazioni con terre, che sono nettamente svelate col metodo in discorso, ciò che praticamente non è certo trascurabile.

Ma di questo poco monta; quello che invece vogliamo far notare al Manzella si è invece altra cosa che ci lascierebbe dubitare che egli non sia completamente entrato nel concetto su cui il metodo da noi proposto è basato, per cui nei suoi esperimenti di controllo, non si mette affatto nelle condizioni adeguate, poichè mentre dice di *non aver trascurato nessuna delle precauzioni indispensabili in misure di questo genere, curando di operare in tubi perfettamente calibri e con impasti perfettamente omogenei*, trascura invece, la condizione fondamentale, quale è quella di preparare una pasta normale; difatti a pag. 745 della sua nota egli dice: « *Mi imbattei subito in una « causa di errore gravissimo, al punto di togliere qualsiasi rigore ai « risultati che si ottenevano e fu quello dell'influenza prevalente che « ha la quantità d'acqua di impasto sulla « conducibilità delle malte* ».

Ora salvo l'errore gravissimo che non esiste, come speriamo si persuaderà anche l'A. in seguito, noi siamo pienamente di accordo con lui riguardo all'influenza dell'acqua di impasto e quindi sugli effetti da essa prodotti quando vi si trovi in quantità maggiori di quella necessaria.

Certo essa turberà completamente l'andamento del fenomeno su cui si basa il metodo da noi proposto, poichè mentre quando l'acqua è nelle proporzioni richieste per l'esperimento cioè nella qantità necessaria per una pasta normale, essa entrando in combinazione o sotto forma di acqua di cristallizzazione, renderà man mano impossibile il passaggio della corrente, se è invece in eccesso, non lo impedirà affatto, per cui si avranno gli stessi effetti che si hanno impiegando una terra inerte od una pozzolana di qualità inferiore.

È quindi ovvio che, come del resto si usa nei saggi di resistenza alla trazione ed alla pressione ecc. ecc. l'acqua debba essere impiegata nella quantità richiesta, che è sempre la stessa per uno stesso impasto ossia per un impasto fatto con una determinata calce, nelle stesse proporzioni e che varia invece per pozzolane diverse come ammette anche l'A. nella stessa sua nota.

Tuttavia, malgrado che l'A. non abbia eseguite le misure di resistenza in modo conforme al nostro, ed abbia usato proporzioni di calce e pozzolana diverse dalle nostre e da quelle comunemente usate in pratica e che non abbia poi, per quanto si riflette all'acqua,

impiegato delle paste normali, dalle sue stesse esperienze risulta che l'andamento generale del fenomeno è precisamente quello da noi enunciato, e cioè che la conducibilità elettrica della malta sta in relazione col fenomeno della presa, poichè mentre per la S. Paolo la conducibilità diminuisce rapidamente nel periodo di dieci giorni, non altrettanto avviene per la pozzolana di Catania da lui studiata, come era da prevedersi data la genesi di questa materiale che non si può certo tecnicamente paragonare ad una pozzolana tipica ed ottima come la S. Paolo.

Roma — R. Scuola d'Applicazione per gl'Ingegneri.

Contributo all'Elettrometallurgia dello Zinco.

Nota di GINO GALLO

Introduzione. — I metodi puramente metallurgici usati fino ad oggi per l'estrazione dello zinco e cioè la trasformazione in ossido di zinco, e la riduzione dell'ossido con carbone entro storte dalle quali si distilla il metallo, sono senza dubbio i più imperfetti di tutti i processi metallurgici. Basti accennare che per lavorare un minerale ricco (con 50 % di zinco per esempio) sono necessarie da 4-5 tonnellate di carbone, e 400 Kg. di materiale refrattario per ogni tonnellata di zinco prodotto. Il rendimento termico dei forni a zinco è infatti solo del 3-4 %, oltre a ciò una parte considerevole del metallo non può venire scacciata dal minerale, un'altra parte viene assorbita dalle pareti delle storte, ed infine si verifica una notevole perdita nella condensazione del metallo. Era quindi naturale che si sia cercato e si cerchi tuttora di isolare lo zinco per via elettrica.

Il problema presenta una speciale importanza dal punto di vista scientifico, tecnico ed economico; e ciò in particolare modo per l'Italia dove nel solo distretto di Iglesias in Sardegna, si estraggono annualmente più che 125 mila tonnellate di minerale zinco, che vengono inviate completamente all'estero per la lavorazione.

I processi che sono stati indicati per l'estrazione dello zinco per via elettrica sono a legioni; però malgrado tutti gli sforzi che sono

stati fatti, non si è arrivati ancor ad un processo veramente pratico ed economico suscettibile di una larga applicazione industriale; i numerosi trattamenti preliminari spesso necessari, la difficoltà di separazione dello zinco allo stato compatto ed infine il prezzo abbastanza basso del metallo stesso, non permettono ad alcuno di questi processi di entrare in concorrenza con gli ordinari processi metallurgici, adottabili d'altronde solo nei paesi ricchi di carbone.

I metodi elettrici che sono stati proposti si possono distinguere in tre gruppi: e cioè 1° le elettrolisi di soluzioni acquose di cloruro, o di solfato di zinco o di zincato alcalino con anodi solubili, o insolubili; 2° l'elettrolisi del cloruro di zinco fuso; 3° la sostituzione allo zinco nelle sue combinazioni con altro metallo, per mezzo del calore irradiante dell'arco elettrico.

Al primo gruppo appartengono la maggior parte dei numerosissimi brevetti che sono stati rilasciati a tale scopo.

Ma la separazione dello zinco per via elettrolitica dalle soluzioni dei suoi sali presenta delle gravi difficoltà, per cui si può dire che il problema non sia stato ancora tecnicamente risolto. Queste difficoltà sono di vario genere. In primo luogo la soluzione del sale di zinco ha bisogno di numerosi trattamenti preliminari per separare la maggior parte dei metalli estranei presenti; e perciò è necessario ricorrere ad evaporazioni, a filtrazioni, all'impiego di reattivi diversi ecc. ecc. Ma anche prescindendo da queste operazioni preliminari, un'altra grave difficoltà proviene dal fatto che dalle soluzioni dei suoi sali, per via elettrolitica, lo zinco ha la tendenza a deporsi allo stato spugnoso, e quindi inutilizzabile, perchè in tale stato si ossida con estrema facilità. La spugna di zinco contiene sempre infatti delle quantità rilevanti di ossido di zinco, il quale impedisce che quella si possa rendere compatta per compressione, nè permette di fonderla, perchè brucia prima di raggiungere il punto di fusione del metallo.

Solo coll'arrestarsi esattamente ad un dato punto di acidità e di densità di corrente si può evitare, fino ad un certo punto, tale inconveniente; ma anche prescindendo dal fatto che il mantenere esattamente tali condizioni è molto costoso per l'industria, un altro fattore concorre ad aumentarne il prezzo di produzione, e cioè la elevata tensione elettrica necessaria per l'elettrolisi delle soluzioni acquose dei sali di zinco, tensione che mentre per il solfato di rame per esempio è di 0.2-0.3 Volt (con anodi di rame), per quello di zinco è

invece di 2.5 Volts. Se, inoltre, si tiene conto delle proprietà corrosive degli elettroliti impiegati, la necessità dell'impiego di materiali speciali per la confezione dei recipienti, l'uso di diaframmi costosi a cui è necessario ricorrere, il prezzo delle sostanze che spesso si devono aggiungere alle soluzioni, ed infine una quantità di altri incovenienti a cui ora non è il caso di accennare, risulta chiaramente come l'estrazione elettrolitica dello zinco dalle soluzioni dei suoi sali rappresenti senza dubbio uno dei problemi più difficili dell'elettrometallurgia.

L'unico di questi processi, infatti, che abbia ricevuta una applicazione industriale, è quello di Höpfner, di cui esiste dal 1894 un piccolo impianto in Germania a Fürfurt sul Lahn, ed uno in Inghilterra a Northwich e che si occupa della lavorazione di alcune ceneri di piriti zincifere; il processo si fonda sulla elettrolisi d'una soluzione di cloruro di zinco insieme al cloruro di sodio. Le fabbriche producono giornalmente 3 tonnellate di zinco, e 9 tonnellate di decoloranti. Il processo è rimunerativo solo in quanto che permette di utilizzare un materiale primo di nessun valore, e perchè trae profitto di sottoprodotti, e specialmente del cloro. Infatti, nessun altro impianto del genere è stato fatto in appresso.

Di fronte a questi insuccessi pratici, l'attività degli studiosi si è rivolta all'elettrolisi dei sali di zinco allo stato fuso. L'unico sale che venne finora proposto ed impiegato a tale scopo, è il cloruro di zinco; questa via venne per lungo tempo ritenuta e lo è tuttora, come la sola possibile soluzione dell'elettrometallurgia dello zinco.

Il concetto che informa la preferenza da darsi all'impiego di un elettrolito fuso in luogo delle soluzioni acquose dei sali di zinco, si può dedurre dalle seguenti considerazioni.

La tensione di decomposizione necessaria per i sali di zinco allo stato fuso è considerevolmente più bassa, che non per quella delle soluzioni acquose. Dalle sue esperienze il Lorenz ha rilevato che una differenza di potenziale di 0.3 Volt è sufficiente per l'elettrolisi completa del cloruro di zinco fuso, e già con una differenza di 0.14 Volt si può constatare una sensibile decomposizione. Borchers [1] riferisce inoltre che anche con una densità di corrente di 2000 Ampères e più per m^2 di superficie del catodo, la tensione necessaria non supera i

[1] Elektrometall., 2. ediz., pag. 206.

3-4 Volt. Nell'elettrolisi, invece, delle soluzioni acquose non si può pensare nemmeno lontanamente all'impiego di tali densità di corrente, ma solo a densità comprese fra 150 e 120 Ampère per m², e con una tale densità è necessario imipegare un voltaggio di 3-5 Volt per ogni bagno.

La bassa tensione necessaria per i sali di zinco fusi è subordinata alla maggiore conducibilità di quelli. Il vantaggio che si ha da questo comportamento si è che per ottenere una quantità data di zinco, è necessaria una quantità di energia elettrica senza confronto minore nel caso dei sali fusi; e che inoltre tale energia si può concentrare in pochi e piccoli apparecchi in confronto dei vasti e costosi impianti necessari per l'elettrolisi delle soluzioni acquose.

Inoltre, in questo ultimo caso vedemmo come sia sempre necessario ricorrere all'impiego di diaframmi di prezzo elevato e di poca durata; questi diaframmi non sono richiesti nell' elettrolisi dei sali fusi. Il grave inconveniente della formazione di spugna di zinco in questo caso viene pure evitato, poichè si ottiene il metallo ad una temperattura superiore al suo punto di fusione, e esso si raccoglie al fondo del bagno allo stato fuso, e rimane protetto dalla ossidazione per mezzo della massa fusa che lo ricopre.

A questi vantaggi certo non trascurabili, bisogna opporre pur troppo degli svantaggi che fanno sì da aver impedito finora l' impiego, nell'industria, del cloruro di zinco fuso per l'estrazione dello zinco.

E cioè prima di tutto la confezione del recipiente; il cloruro di zinco fuso possiede delle energiche proprietà corrosive, e se esso viene mantenuto fuso dall'esterno mediante una fiamma, non si trova un materiale adatto per la confezione del recipiente di fusione e di elettrolisi. Inoltre per l'evaporazione, fusione e disidratazione del sale, sono necessarie delle grandi quantità di calore. che non vengono compensate dal minore dispendio di energia elettrica necessaria per la elettrolisi. La proprietà che ha il cloruro di zinco fuso di assorbire con una estrema avidità l'acqua, fa sì che sono richieste speciali e costose precauzioni per la sua conservazione e per il suo impiego. Già il Faraday [1] riferiva di aver sottoposto all'elettrolisi

[1] Ostw. Klass., n. 83, p. 44.

il cloruro di zinco allo stato fuso; ma il Lorenz [1], a cui dobbiamo una serie di studi classici sulle elettrolisi di sali diversi allo stato fuso, sottoponeva a delle esperienze accurate l'elettrolisi del cloruro di zinco fuso.

Il cloruro di zinco è straordinariamente igroscopico, ed assorbe colla massima avidità il vapor d'acqua dell' atmosfera: per questa proprietà esso supera perfino l' anidride fosforica, e per questa circostanza esso non abbandona quest'acqua che con estrema difficoltà, e tale da conservarne ancora allo stato fuso.

Tutti i brevetti i quali si propongono l'elettrolisi del cloruro di zinco fuso, si sono arenati di fronte a questo inconveniente insormontabile. La presenza dell'acqua infatti nel cloruro di zinco fuso determina, per elettrolisi, la formazione di gas tonante, ed è necessario un lungo periodo di elettrolisi preventiva (3-4 ore) prima di arrivare alla separazione di zinco metallico. Fu tentato l'impiego di sali ammoniacali, la fusione nel vuoto, una corrente di aria secca, l'aggiunta di zinco metallico, ecc., senza arrivare ad alcun risultato pratico; la massa schiumeggia durante l'elettrolisi, si forma del gas tonante, e non si separa zinco metallico.

Tutti questi fenomeni sono dovuti alla presenza dell'acqua. Lorenz propose allora di operare in presenza di un eccesso di HCl, il quale ha la tendenza di sostituire l'acqua presente. sotto forma di acido di idratazione. Fondendo allora la massa, si svolgono abbondanti fumi di HCl, e quindi essa fonde e si elettrolizza bene.

Da questa e molte altre esperienze eseguite dal Lorenz con acido cloridrico fumante, si deduce che la disidratazione del $Zn\,Cl_2$ è tanto più completa, quanto più lentamente si fa salire la temperatura. Inoltre queste esperienze dimostrano che la quantità d'acqua che è in grado di rendere irregolare l'elettrolisi del cloruro di zinco è relativamente piccola, e difficilmente determinabile analiticamente, data la grande igroscopicità del $Zn\,Cl_2$; essa si può determinare in base alla legge di Faraday, dalla quantità di idrogeno sviluppatosi durante l'elettrolisi: in tale caso si trova che anche con una quantità d'acqua di 0,78 % è necessario un lungo stadio preliminare di elettrolisi, prima

[1] « Zeitschr. für anorg. chem., vol. 60-20-23-39, e Monographien über angewandte Elektrochemie: Die Elektrolyse der geschmolzener Salze, voi. XX-XXI e XXII

di arrivare ad una separazione regolare dello zinco, il quale inoltre si separa dapprima sotto forma di una polvere nera, costituita da un miscuglio di zinco ed ossido di zinco, che si emulsiona ed inquina la massa fusa, in seno alla quale si trova.

Solo dunque il lungo trattamento preliminare con HCl concentrato, permette di ottenere una massa limpida, ben elettrolizzabile, che separa tosto zinco metallico in globuli lucenti, senza sviluppo di idrogeno.

Tutte queste esperienze dimostrano come l'impiego del cloruro di zinco fuso, allo scopo di separare elettroliticamente il metallo, urti in pratica contro gravi difficoltà, che non si possono economicamente superare, ragione per cui non fu fatta finora alcuna applicazione industriale del processo.

Da qualche tempo infine si è cercato di modificare il trattamento metallurgico ordinario dei minerali di zinco, sui quali si opera sempre per distillazione in storte, sostituendo al riscaldamento con carbone il riscaldamento elettrico.

Questo processo consiste nel fondere, in un forno elettrico chiuso, i minerali di zinco insieme a fondenti adatti, ed a metterli in reazione sia fra loro, sia con altre sostanze come il ferro, per cui si ha:

$$Fe + Zn\,S = FeS + Zn\;;$$

ne risulta così la formazione di una scoria che non contiene affatto dello zinco, mentre quest'ultimo viene messo in libertà, e fatto distillare. Su questo principio si fonda il processo industriale di Lavai, che funziona ad Hafslund in Norvegia con 2400 HP, ed a Trollhättern pure in Norvegia con 5000 HP.

Questi processi se ancora lasciano a desiderare per quanto riguarda il consumo di energia elettrica, il loro rendimento, e la difficile condensazione dei vapori del metallo, meritano però molta considerazione per il fatto che essi stanno a dimostrare la possibilità di estrarre lo zinco dai suoi minerali per via elettrotermica.

Ma uno degli elementi essenziali di successo della metallurgia al forno elettrico è la continuità delle operazioni, e questa continuità è particolarmente difficile ad essere realizzata nel caso dell'estrazione dello zinco per via elettrotermica. Senza questo inconveniente il forno elettrico avrebbe senza dubbio già preso un posto importante nella metallurgia di questo metallo.

PARTE SPERIMENTALE.

Fra i vari sali di zinco, uno finora non è stato molto studiato; il fluoruro di zinco. Poulenc [1] lo ha preparato allo stato cristallizzato, facendo agire dell'acido fluoridico anidro sullo zinco metallico, o sul cloruro fuso, o sull' ossido, o infine sul fluoruro idrato. Anteriormente e più semplicemente Marignac [2] l'aveva ottenuto sotto forma di polvere bianca amorfa, mantenendo a 100° l'idrato $ZnF_2 + 4H_2O$. Secondo Knobloch [3] si può ancora preparare per fusione prolungata dello spato fluore con idrato potassico e solfato di zinco; si tratta quindi la massa con acqua ed il residuo viene disseccato.

Il fluoruro anidro, allo stato cristallino, è costituito di aghi poco solubili in acqua, insolubili nell'alcool (Poulenc).

Il fluoruro idrato a 4 H_2O, si ottiene precipitato quando si aggiunge del fluoruro di potassio ad un sale di zinco disciolto, oppure quando si discioglie lo zinco o l'ossido di zinco in acido fluoridrico. Cristallizza in cristalli ortorombici, solubili nell'acido fluoridrico e nitrico diluiti, come pure nell'ammoniaca, poco solubili nell'acqua.

Il floruro anidro può venire ridotto dall'idrogeno, e fonde alla temperatura di 734°.

Questo è quanto si trova nella letteratura intorno al fluoruro di zinco.

Avendo constatata la differenza fondamentale di comportamento per quanto riguarda l'igroscopicità fra il cloruro di zinco ed il fluoruro, mi sono dedicato a studiare più da vicino questo composto e le sue proprietà.

Una soluzione di acido fluoridrico agisce energicamente sull'ossido di zinco e per evaporazione della soluzione si ottengono dei bei cristalli aghiformi, corrispondenti alla formula $ZnF_2 . 4 H_2O$. Per riscaldamento per 2 ore a 120°, i cristalli si trasformano in una polvere amorfa la cui composizione corrisponde al fluoruro di zinco anidro.

Una soluzione di acido idrofluosilicico puro agisce pure abbastanza energicamente coll'ossido di zinco, dando una soluzione com-

(1) Comp. Rend., 116-581, 1893.
(2) An. Chem. Phys. (3), 60-301, 1860.
(3) Chem. Centr., II, 436, 1845.

pleta di fluosilicato di zinco. Per evaporazione della soluzione a bagno maria, il residuo risulta costituito da un miscuglio di fluoruro di zinco e di fluosilicato di zinco.

Gia il Marignac (loc. cit.) aveva ottenuto un fluosilicato di zinco idrato con 6 H_2O, cristallizzato in romboedri.

Riscaldando la polvere per 2 ore a 125° essa non perde più di peso, e si trasforma completamente in fluoruro di zinco anidro, con eliminazione di acqua e di fluoruro di silicio. Però il residuo che così si ottiene, anzichè amorfo, è costituito di aghi setacei, che, osservati al microscopio, si presentano sotto forma di prismi lunghi e sottili, con estinzione retta, e di forma esagonale con estinzione parallela ad uno dei lati lunghi. Molto propabilmente si tratta degli stessi cristalli osservati dal Poulenc per il fluoruro di zinco anidro, ottenuto per azione dell'acido fluoridrico anidro sull'ossido di zinco.

Riscaldando il fluoruro di zinco anidro ottenuto in un modo o nell'altro in crogiuolo in platino, prima di raggiungere la temperatura di fusione (734°), esso reagisce col vapor d'acqua della fiamma per dare acido fluoridrico ed ossido di zinco.

Qualora invece si mescoli il fluoruro di zinco con cloruro di sodio, in proporzioni eguali, o anche in rapporto di 2 di fluoruro per 1 di cloruro di sodio, il punto di fusione si abbassa a circa 500°, ed in tal caso si può eseguire facilmente la fusione in crogiuolo di platino. La massa fonde facilmente in un liquido limpido e trasparente, che ha la proprietà di disciogliere una certa quantità di ossido di zinco, per dare propabilmente un ossiliuoruro. Solo dopo prolungato riscaldamento di qualche ora in crogiuolo aperto, comincia a separar un po' di ossido di zinco che viene trascinato, dai vapori che si svolgono, sul bordo del crogiuolo. La massa si conserva invece indefinitamente fluida in un tubo di platino al riparo dell'azione del vapor d'acqua della fiamma. Sottoponendo all'elettrolisi con elettrodi di carbone in un tubo di vetro piegato a V un tale miscuglio di $ZnF_2 + NaCl$, nonostante che il vetro venga leggermente attaccato, la massa si mantiene regolarmenfe fusa, ed anche con una corrente piccolissima incomincia tosto a separarsi zinco metallico in bei globuletti lucenti all'elettrodo negativo, mentre se si ha cura di aggiungere di tanto in tanto dell'ossido di zinco alla massa fusa, impiegando una tensione di 3 Volt, al polo positivo si svolge solamente dell'ossigeno.

Come si vede dunque il fluoruro di zinco fuso si comporta all'elettrolisi in modo del tutto diverso dal cloruro, dove è necessario, come vedemmo, un trattamento preliminare con acido cloridrico fumante, oppure un lungo periodo di elettrolisi preventiva, prima di arrivare alla separazione dello zinco metallico. Migliori risultati si ottengono se si ha cura di operare in crogiuolo di calce, o di magnesite, attraverso il fondo del quale passi un bastoncino di carbone funzionante da elettrodo negativo, mentre dall'alto pesca un altro elettrodo di carbone positivo. Si fonde prima in un crogiuolo a parte la massa di fluoruro di zinco e cloruro di sodio, e quindi se si versa nel piccolo forno testè descritto alimentato con una corrente di 30 Ampere e 4 Volt, la massa si mantiene fusa per azione della corrente ed incomincia a separarsi regolarmente al fondo del crogiuolo lo zinco puro. Il rendimento della corrente in questi saggi preliminari fu di circa il 70 $^0/_0$. La separazione dello zinco metallico al fondo del bagno avviene abbastanza facilmente in ragione della grande differenza di densità fra la massa fusa ed il metallo. Difatti il peso specifico del miscuglio di fluoruro di zinco (4.60, e di cloruro di sodio (2.17) è di 3.38, mentre il peso specifico dello zinco fuso è di 6,91. L'aggiunta di ossido di zinco (p. spec. = 5.47) aumenta la densità della massa fusa, ma il valore massimo di 5 che si può raggiungere con un grande eccesso di ossido di zinco, sta sempre molto al disotto del peso specifico del metallo (circa 7) che si separa, per cui questo tende a raccogliersi rapidamente al fondo.

In seguito ai risultati testè descritti, mi sono proposto di studiare in qual modo si comportassero i minerali di zinco con trattamenti simili.

Come è noto, i minerali più importanti dello zinco dal punto di vista metallurgico sono la *blenda,* la *smitsonite* e la *calamina.* La prima, solfuro di zinco, forma un minerale a sè, le altre due (carbonato e silicato di zinco) vanno abitualmente associate. L'Italia è il paese d'Europa che viene subito dopo la Germania per importanza nella produzione dei minerali di zinco.

Grazie alla cortesia del comm. ing. E. Ferraris, ispettore generale delle miniere di Monteponi in Sardegna, mi sono potuto procurare una certa quantità di « calamina cruda » ottenuta dai crivelli idraulici di laveria, ed avente il tenore di 33.13 $^0/_0$ di zinco, e 9.20 $^0/_0$ di ferro; ed inoltre della calamina della stessa qualità, ma previa

calcinazione ai forni Oxland, col tenore di 40.26 % di zinco, e 15.52 % in ferro.

Possedevo inoltre un campione di blenda proveniente da Przibram in Boemia, di colore nero, e contenente il 32 % di zinco.

Sia la calamina naturale, che quella calcinata vengono violentemente attaccate da una soluzione di acido fluoridrico al 50 %. Si ha sviluppo intenso di calore, e l' attacco riesce completo dopo pochi minuti, se si ha l' avvertenza di polverizzare anche grossolanamente il minerale. Durante l' attacco si svolgono abbondanti fumi di acido fluoridrico e di fluoruro di silicio. Il trattamento venne fatto in grande recipiente di piombo, o di zinco. L' aggiunta di acido fluoridrico è necessaria sia fatta a poco a poco, agitando la massa e continuando ad aggiungere acido fino a che non si osserva più alcuna reazione. In tal modo la massa aumenta di volume, acquista un colore bianco giallognolo, se si tratta di calamina naturale, bianco rossastro, se di calamina calcinata ; quindi il tutto si rapprende in una materia pastosa. Chiudendo il recipiente con un coperchio munito di tubo a sviluppo, e riscaldando il recipiente in stufa per 2 ore a 150°, si svolgono ancora vapori di fluoruro di silicio. Facendo pescare il tubo a sviluppo in un recipiente contenente al fondo del mercurio entro il quale arriva il tubo, e poi riempiendo il recipiente d' acqua, questa diventa tosto fortemente acida, mentre si ottiene un deposito abbondante di silice gelatinosa $3SiF_4 + 4\,H_2O = 2H_2SiF_6 + Si(OH)_4$.

Il residuo disseccato ed anidro si presenta sotto forma di una polvere soffice, incoerente, amorfa, di colore giallognolo se si parte dalla calamina naturale, di colore rossastro, se dalla calamina calcinata, ed in tutti i casi si conserva *inalterata all' aria per tempo indefinito.*

La quantità di acido fluoridrico necessaria per avere una decomposizione completa di calamina naturale al 33.13 % di zinco per es. calcolandolo costituito da silicato di zinco idrato $Zn\,Si\,O_3.\,H_2O$, e ritenendo il ferro presente allo stato di ossido di ferro anidro (13.14 %), si avrebbe che per ogni 100 parti di calamina naturale, sarebbero necessarie per la reazione completa, parti 55 circa di acido fluoridrico. Però non tutto lo zinco si trova allo stato di silicato, ma bensì in gran parte allo stato di carbonato di zinco.

Sperimentalmente infatti tale reazione si completa impiegando

90 parti di acido fluoridrico al 50 %, per 100 parti di calamina naturale, vale a dire 45 parti di acido fluoridrico anidro per 100 di calamina. Nel caso invece del trattamento di calamina calcinata, la quale contiene il 22.2 % di ossido di ferro anidro, che non viene attaccato che in piccolissima parte dall' acido fluoridrico, furono sufficienti 80 parti di acido fluoridrico al 50 %, cioè circa 40 parti di acido fluoridrico anidro per ogni 100 parti di calamina calcinata. In questo secondo caso infatti la massa, auche dopo essiccamento in stufa, conserva il colore roseo pallido, caratteristico dell' ossido di ferro. La blenda naturale invece viene attaccata molto lentamente dall' acido fluoridrico; meglio dall' acido fluosilicico, formando con questo fluosilicato di zinco solubile; se però, mediante torrefazione negli ordinari forni, viene trasformata in ossido di zinco, si capisce come l' attacco sia molto energico.

Comunque ottenuto il fluoruro di zinco è costituito da una polvere amorfa soffice, facilmente disgregabile. Mescolata con metà peso di cloruro di sodio, fonde facilmente alla temperatura di 600° circa in un bel liquido chiaro, nel quale però galleggiano dei fiocchi di ossido di ferro. L' aggiunta di ossido di zinco in peso eguale alla metà di quello del fluoruro, determina l' aumento di questi fiocchi rossastri, mentre nello stesso tempo l' ossido di zinco si discioglie completamente. Ciò sta a dimostrare come anche nella massa fusa l' ossido di zinco sia capace di reagire coi sali di ferro (eventualmente fluoruro o cloruro di ferro) presenti, per precipitare l' ossido di ferro, con formazione del sale di zinco corrispondente. Del resto, allo scopo di verificare il comportamento del fluoruro di ferro puro, ho preparato una certa quantità di quest' ultimo per azione di acido fluoridrico puro sull' idrato ferrico di recente precipitato. La massa di color verde che disseccata risulta costituita dall' idrato $Fe_2 F_6 . 9 H_2O$, per semplice riscaldamento in crogiuolo a 150°-200° si decompone, svolgendo HF e mettendo in libertà ossido ferrico. Quando venga fuso con metà peso di cloruro di sodio, in parte si trasforma in $Fe Cl_3$, ed in gran parte si decompone, separando ancora Fe_2O_3. Per aggiunta di ossido di zinco, la precipitazione dell' ossido di ferro è completa.

In base a queste osservazioni, ho fatto un miscuglio di 2 parti del prodotto secco, ottenuto per trattamento della calamina calcinata con HF, con 1 parte di cloruro di sodio ed 1 parte di ossido di

zinco. La massa fusa venne sottoposta ail' elettrolisi con una corrente di 3 Volt e di 2 Ampère in un tubo di vetro piegato a V, riscaldato all'esterno, e con una corrente di 5 Volt e 50 Ampère, in un crogiuolo di calce a fondo di carbone, come quello impiegato nelle esperienze precedenti. Sia in un caso che neil' altro, si inizia tosto la separazione di zinco metallico, che si raccoglie in globuletti splendenti, in corrispondenza al polo negativo.

Per poter avere dei dati più precisi suli' andamento dell' esperienza, ho impiegato un forno elettrico della capacità di circa 5 litri, a fondo di carbone, e con un elettrodo positivo pescante dall' alto, del diametro di cm. 5. L' esperienza venne eseguita presso la Brigata specialisti del Genio, dove furono gentilmente messe a mia disposizione le dinamo che servono alla preparazione elettrolitica dell' idrogeno.

La sostanza prima impiegata fu, come al solito, un miscuglio intimo di 2 parti di ZnF_2 ottenuto dalla calamina, e contenente il 42 °/₀ di Zn, ed il 22.5 °/₀ di Fe_2O_3, più una parte di NaCl, ed infine 1 parte di ossido di zinco del commercio.

Ho iniziato l' esperienza provocando dapprima la formazione dell' arco elettrico con una corrente a 40 Volt. Appena introdotta una certa quantità del miscuglio fra i due elettrodi, dopo pochi minuti, si ebbe la fusione completa, con forte sviluppo di fumi, provocati dalla temperatura elevata dell' arco: non appena ottenuta la fusione, abbassai il voltaggio, introducendo una resistenza in parallelo, fino a 5 Volt, ed impiegando una corrente di 150 Ampère, che fu sufficiente a mantenere fuso il miscuglio.

La massa fusa conduceva regolarmente la corrente, la quale si manteneva molto costante, come si rilevava dagli strumenti di misura inseriti nel circuito.

Man mano che la fluidità aumentava si aggiungeva nuovo ossido di zinco, ed allorquando si eccedeva in quest' ultimo e la massa dimostrava la tendenza a divenire pastosa, si aggiungeva ancora un po' del miscuglio primitivo. L' operazione fu protratta regolarmente per circa tre ore. Durante questo periodo, nel quale la massa fu mantenuta ben fluida, io ho impiegato 2 Kg. del miscuglio, e cioè 1 Kg. di fluoruro di zinco, con 1/2 Kg. di ossido di zinco, e 1/2 chilogramma di NaCl; ed ho alimentato, inoltre, il bagno con 3.5 Kg. di ossido di zinco, e cioè in totale ho impiegato 4 Kg. di ossido di

zinco, per 1 Kg. di fluoruro, e quindi 4 parti di ossido di Zn per 1 p. di fluoruro. Io non ho creduto necessario di continuare l' operazione che era già per me soddisfacente per il risultato economico, ma non credo improbabile che la quantità di ossido di zinco che si può aggiungere possa venire ancora aumentata, pure rimanendo costante la quantità di fluoruro. Una volta interrotta la corrente, e raffreddata la massa, ho riscontrato in questa la presenza di un po' di sodio metallico, che agiva energicamente in contatto dell' acqua; inoltre, al fondo, uno strato di zinco in bella massa lucente; dei globuletti erano poi disseminati nello strato di massa fusa sovrastante.

Siccome teoricamente la corrente di 1 Ampère deve separare gr. 1.219 di zinco in un' ora, la corrente di 150 Ampère da me impiegata, per 3 ore, doveva separare grammi 548.55 di zinco. Io sono arrivato ad ottenere gr. 352 di zinco compatto; una grande quantità poi di granellini metallici erano dispersi nella massa sovrastante. È molto probabile che prolungando l' azione della corrente si sarebbe potuto separare più nettamente anche lo zinco rimasto disseminato nella massa; della quantità di quest' ultimo sono riuscito con ripetuti lavaggi a formarmi un criterio approssimativo e cioè a separare 120 grammi di zinco. In totale erano circa 472 grammi di zinco, e cioè un rendimento di circa l' 86 $^0/_0$, tenendo conto solo della intensità di corrente impiegata.

Il metallo ottenuto al fondo sottoposto all' analisi, risultò contenere il 2.75 $^0/_0$ di ferro, ed il 97.12 $^0/_0$ di Zn; dunque anche ponendosi nelle peggiori condizioni di un minerale naturale con 22.2 $^0/_0$ di ossido di ferro, si arriva ad ottenere uno zinco di primo getto non eccessivamente ricco in ferro. Lo zinco così ottenuto, si potrebbe del resto purificare cogli ordinari metodi metallurgici, e cioè lasciando raffreddare lentamente il metallo fuso, come si può ottenere per colata dal forno, con cui il ferro ed il piombo eventualmente presenti, si separano al fondo. Ma siccome la quantità di ossido di ferro che andrebbe man mano accumulandosi nel forno, renderebbe impossibile ad un certo punto il proseguimento dell' operazione, così è necessario procedere prima ad una depurazione del minerale, per separare la maggior parte del ferro presente. Questo si può fare in due modi. E cioè per selezione magnetica o per via chimica. I minerali di ferro che generalmente si trovano colla blenda sono la pi-

rite e la siderite; con la calamina sono idrati di ferro diversi di densità poco differente da quella del minerale stesso. Di questi solo la magnetite può essere sufficientemente attratta in un campo magnetico. Una calcinazione conveniente conferirà le stesse proprietà anche agli altri composti di ferro. È noto infatti come, nell'industria dei minerali di zinco, siano in funzione vari tipi di separatori elettromagnetici, i quali arrivano in modo molto pratico e poco dispendioso ad eliminare la massima parte del ferro dai minerali di zinco calcinati. Credo quindi che questo processo sia preferibile dal lato economico, tanto più che non è necessario spingere la depurazione fino all' estremo limite.

Ma vi sarebbe un processo chimico che io ho esperimentato essere in grado di eliminare completamente il ferro e che, per quanto io mi sappia, non è stato finora preso in considerazione.

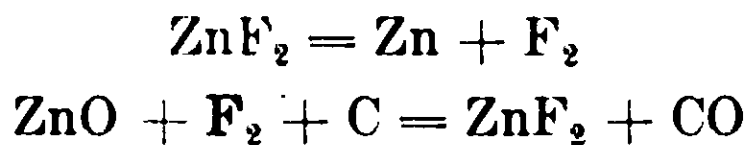
Trattando della blenda torrefatta, o della calamina naturale con acido idrofluosilicico, tutto lo zinco passa con estrema facilità in soluzione, allo stato di fluosilicato di Zn, mentre tutto il ferro viene separato allo stato di idrato ferrico puro ed insolubile; filtrando si ottiene un residuo puro di quest' ultimo, che potrebbe, previa calcinazione, venire utilmente impiegato nelle acciaierie, mentre si ottiene in soluzione tutto lo zinco ed eventualmente parte del calcio alio stato di fluosilicati. Per evaporazione della soluzione e per riscaldamento a 150°, tutto il fluosilicato si decompone, con svolgimento di fluoruro di sicilio, lasciando nn residuo bianchissimo di fluoruro di zinco, insieme eventualmente a fluoruro di calcio. In questa operazione è necessario però un grande dispendio di calore per evaporare e disseccare tutta la soluzione; in quanto all' acido idrofluosilicico la sua spesa non sarebbe eccessiva, poichè tutto il fluoruro di silicio si può ricuperare, provocando il disseccamento del residuo in recipiente chiuso, munito di tubo a sviluppo come abbiame veduto precedentemente. In tal modo si ricupera tutto il fluoruro di sicilio allo stato di acido idrofluosilicico che potrebbe servire per l' ulteriore trattamento del minerale, mentre si ottiene un fluoruro di Zn, esente da ogni traccia di ferro.

Il processo è interessante; resta a vedere se il dispendio di calore necessario per l' evaporazione della soluzione, sia compensato dal vantaggio pratico di ottenere dello zinco purissimo. Del resto è importante ricordare alcune esperienze del Lorenz (loc. cit.)

sulla possibilità di elottrolisi frazionate del cloruro di zinco, mescolato con cloruri di altri metalli. Elettrolizzando per es. un miscuglio fuso di cloruro di zinco e cloruro di ferro, nei primi 120 minuti si deposita tutto il ferro con poco zinco, quindi si inizia la separazione di zinco puro. Un miscuglio fuso di cloruro di zinco, di cloruro di piombo e di cloruro di argento, separa per elettrolisi nei primi 20 minuti solo l'argento con poco piombo, quindi il piombo con poco zinco, e dopo 200 minuti si ha zinco purissimo. Un miscuglio di $PbCl_2$ e $ZnCl_2$ separa nei primi 20 minuti solo piombo, e quindi zinco purissimo. È molto probabile che anche il fluoruro di Zn si comporti nello stesso modo, in presenza dei fluoruri dei metalli surriferiti, ciò che renderebbe possibile una separazione durante l'elettrolisi, qualora però questa possibilità non ostacolasse in parte la continuità del processo al forno elettrico.

Dati illustrativi ed economici [1].

Il processo consiste nel sottoporre all'elettrolisi un miscuglio fuso di fluoruro di zinco e di cloruro di sodio, e nell'alimentare con ossido di zinco il bagno metallico man mano ehe il metallo viene separato per azione della corrente elettrica.

$$ZnF_2 = Zn + F_2$$
$$ZnO + F_2 + C = ZnF_2 + CO$$

Per un eventuale trattamento industriale dei minerali di zinco con questo processo, sono dunque necessarie le seguenti materi prime:

A) — 1. Minerali di zinco (blenda sola o blenda e calamina).
2. Fluorite.
3. Cloruro di sodio.

1. Minerale di zinco. Se si dispone solo di blenda questa deve venire prima torrefatta per trasformarla in ossido di zinco, e quindi sottoposta a selezione magnetica. Il materiale può quindi venire in piccola parte trattato con acido fluoridrico per la preparazione del fluoruro di zinco; il resto serve per alimentare direttamente il forno. La torrefazione della blenda (che richiede 20 p. di carbone magro

[1] Il presente processo è protetto in Italia dal brevetto n. 114193-83, in Germania dal D. R. P. n. 245365, classe 40 c. gruppo 13 e sarà esteso fra breve in altre nazioni.

scadente per 100 parti di minerale, utilizzando tutto lo zolfo alla stato di acido solforico) porta con sè una diminuzione di peso, e quindi un aumento di tenore in zinco. Infatti si ha $ZnS + 3O = ZnO + SO_2$, e cioè 97,4 parti di solfuro di zinco col 67,1 % di zinco forniscono 81,4 parti di ossido di zinco coll'80 % di metallo, per cui per esempio una blenda al 45 % di zinco, fornisce un prodotto torrefatto al 53,7 % di metallo. Il prodotto torrefatto, sottoposto a selezione magnetica per asportare la sua principale impurezza, il ferro, viene arricchito fino ad un minimo dell'81 % di ossido di zinco pari cioè ad un materiale col 65 % di zinco. Ma si incontrano spesso nelle miniere del Belgio e della Slesia blende col 55 fino al 62 % di zinco. Un'altra sorgente di ossido di zinco si ha poi nella cosi detta *polvere di zinco*, che si forma in grande quantità nelle camere di condensazione del vapore di zinco nel processo belga-slesiano, polvere che contiene in media l'88 % di ossido di zinco.

La calamina e la smithsonite devono venire calcinate, e sottoposte eventualmente a selezione magnetica; la calamina e la smithsonite calcinate possono servire per la preparazione del fluoruro di zinco. Non è esclusa la possibilità di eseguire il trattamento sia della blenda torrefatta, che della calamina calcinata, con acido idrofluosilicico, per ottenere fluoruro di zinco perfettamente esente di ferro. Il prezzo del minerale varia col prezzo dello zinco sul mercato.

Così per es. nel caso della blenda il prezzo del minerale si deduce nel seguente modo. Dal tenore % in zinco del minerale se ne tolgono 8 unità pari ad 80 kg. di metallo per tonnellata. Dal valore dello zinco da pagarsi che così si ottiene, si deducono le spese di trattamento le quali importano *L. 80 per tonnellata di minerale.* Per cui per es. col prezzo attuale sul mercato dello zinco, di L. 67 al quintale, il prezzo di una blenda al 45 % è dato da:

$$L.\ 67\ (45 - 8) - 80 = L.\ 167{,}90,$$

per tonnellata, posto a bordo di un porto della Sardegna.

2. La fluorite accompagna spesso i filoni metalliferi. Essa si trova in Italia in giacimenti abbastanza estesi in Val Trompia nel Bresciano, a Massa Marittima, alla Tolfa nelle viciuanze di Civitavecchia; fluorite ottaedrica, rossa, tu trovata all'isola del Giglio, limpida all'Elba, a Girifalco nel Senese, ed in Sardegna accompagna spesso i filoni di blenda e galena. Come prodotto vulcanico Scacchi osservò

della fluorite compatta nel tuto della Camperonia presso Tiano, associata a mica e nocerina. Giacimenti importanti di fluorite si trovano in Sassonia, in Boemia, nel Cornwal. A Gamz in Stiria si trova la fluorite da sola in filoni e spacchi, in bei cubi azzurri, ed in grandi cristalli rosei si riscontra ancora negli scisti cristallini al Gottardo. Importanti sono i filoni, tutti composti di fluorite a Liebenstein nella Thüringenwald, di una potenza fino a 13 metri, ed inoltre nel granito e gneis di Wölsendorf in Baviera, ed a Stolberg nell'Harz; fluorite abbondante si trova inoltre nei filoni argentiferi di Freiberg, Marienberg, Annaberg e nei filoni galeniferi di Derbyshire, ed infine nel Cumberland si trova la fluorite azzurra, violetta, fluorescente. Il suo prezzo medio in commercio è di L. 7-8 il quintale — (una sola fabbrica di Vienna produce giornalmente 50 quintali di HF).

3. Il cloruro di sodio per uso industriale costa L. 3 al quintale.

B) — La lavorazione comprende:

1. La torrefazione della blenda: questa si fa nei comuni forni a muffola, utilizzando i gas che si sviluppano, per la preparazione dell'acido solforico.

2. La fabbricazione dell'acido fluoridrico, per azione dell'acido solforico sulla fluorite e la preparazione del fluoruro di zinco.

Teoricamente per ogni 78 p. fluoro di calcio, sarebbero necessarie 98 p. di acido solforico, per ottenere 40 parti di acido fluoridrico anidro, ossia 80 p. di soluzione ai 50 %. Tenendo conto delle eventuali impurezze della fluorite calcoleremo l'impiego di 100 p. di fluorite per 75-100 p. di acido solforico allo scopo di ottenere 80 parti di HF al 50 %.

La preparazione deil'acido fluoridrico e del fluoruro di zinco che rappresenterebbe la parte nuova da introdurre in una fonderia a zinco, si può fare in modo opportuno colla disposizione seguente:

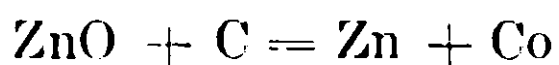
In un cilindro orizzontale di ghisa munito di tubo a sviluppo e con aperture di carica e scarica, si pone il miscuglio di fluorite (kg. 200) ed acido solforico concentrato a 66 b. (kg. 150), e si riscalda debolmente il miscuglio per mezzo di una corrente di gas caldo, proveniente dai forni di torrefazione, e che si fa passare attraverso un serpentino immerso nel cilindro. I vapori di HF passano per il tubo a sviluppo di ghisa che viene innestato in un asse girevole vuoto internamente e munito di fori e spatole di ferro zincato, asse che si muove dentro un secondo cilindro di ferro zincato a

doppia parete. In questo cilindro si pone la calamina calcinata, o l'ossido di zinco ottenuto dalla blenda, impastato con l'acqua proveniente da un terzo recipiente che segue il cilindro, e che contiene dell'acqua per condensare i vapori di HF provenienti dal trattamento della calamina. Quando si sia fatta arrivare nell'interno del secondo cilindro una quantità sufficiente di acido fluoridrico, s'interrompe la corrente di questo, ed attraverso all'intercapedine si invia una corrente di gas caldo, a 150°-200°, mantenendo sempre la massa in agitazione. I fumi di acido fluoridrico e fluoruro di silicio che si svolgono durante il riscaldamento, vengono fatti passare attraverso l'acqua contenuta nel terzo recipiente, il quale contiene al fondo uno strato di mercurio, entro il quale sbocca il tubo a sviluppo, per impedire la ostruzione di questo mediante la silice gelatinosa che si deposita in contatto dell'acqua. È bene avere a disposizione due cilindri di reazione per calamina, i quali funzionino alternativamente.

C) — *Forno elettrico.* — Il forno può essere a forma di imbuto al fondo del quale una strato di zinco sovrapposto ad un blocco di carbone costituisce il polo negativo, mentre, come polo positivo, si impiegano alcune aste di carbone che passano attraverso ad un coperchio adatto per coprire la parte superiore del forno. Si fonde dapprima un miscuglio di cloruro di zinco, cloruro di sodio ed ossido di zinco, e man mano che aumenta la fluidità della massa si aggiunge nuovo ossido di zinco ed eventualmente del miscuglio di fluoruro di zinco e cloruro di sodio. Il processo è continuo.

La temperatura che deve regnare nell'interno del forno deve essere tale da mantenere la massa sufficientemente fluida per permettere la facile separazione del metallo ai fondo del bagno (ciò che avviene facilmente per la grande differenza di densità fra la massa fusa e il peso specifico dello zinco, ma non deve d' altra parte essere troppo alta per evitare delle eventuali perdite per distillazione). Il punto di fusione del fluoruro di zinco è di 734°, l'aggiunta di cloruro di sodio ne abbassa il punto di fusione fino a 550° circa, l'ossido di zinco a sua volta l'aumenta fino a 650°; la temperatura più conveniente di funzionamento deve essere compresa fra 650° e 750° (punto di fusione dello zinco 417°; punto di ebollizione 932°).

Il consumo dell'elettrodo positivo si può dedurre dalla reazione

fondamentale che avviene nell'interno del bagno

$$ZnO + C = Zn + Co$$
$$65.4 : 12$$

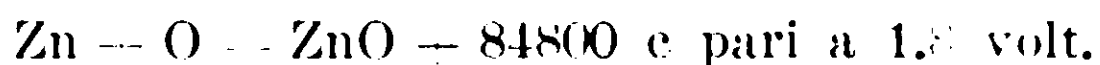
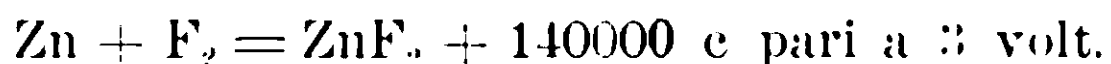
dalla quale si deduce che per 65.4 Kg. di zinco si consumano Kg. 185 di carbone dell'elettrodo. Ponendo una cifra tonda di Kg. 200, dato il prezzo degli elettrodi sul mercato a L. 390 la tonnellata, si può calcolare una spesa di L. 78 per ogni tonnellata di zinco.

D) — *Energia elettrica.* — Dall'equivalente elettrochimico dello zinco si deduce che 1 A.-ora può separare grammi 1.22 di zinco. Per quanto riguarda la tensione necessaria per compiere l'elettrolisi di un composto, è noto come questa si possa calcolare dal calore di formazione del composto stesso, con la formula:

$$E = 0{,}0000432 \times (e.c)$$

nella quale (e.c) è il calore di formazione dell'equivalente chimico del composto riportato al H=1.

In base a questa formula si ha per lo zinco:

$$Zn + F_2 = ZnF_2 + 140000 \text{ e pari a } 3 \text{ volt.}$$
$$Zn + O = ZnO + 84800 \text{ e pari a } 1.8 \text{ volt.}$$

E' necessario aggiungere che questi valori calcolati teoricamente, valgono meglio per l'elettrolisi in soluzione acquosa, anzichè per quella dei sali fusi. In quest'ultimo caso infatti numerosi altri fattori vengono ad influire sul calcolato teoricamente.

Il Lorenz, specialista nello studio dell'elettrolisi dei sali fusi [1], ha sottoposto a ricerche accurate l'elettrolisi di numerosissimi sali allo stato fuso, studiando per ciascuno di essi i fenomeni di polarizzazione, l'influenza della temperatura e della densità di corrente sulla forza elettromotrice necessaria per l'elettrolisi, ed ha messo con ciò in rilievo la grande conducibilità dei sali di zinco (cloruro, bromuro, ioduro) allo stato fuso, in confronto con la conducibilità dei sali di molti altri metalli compreso il fluoruro di alluminio. Il Lorenz ha dimostrato infatti sperimentalmente che, per il cloruro di zinco, mentre dal suo calore di formazione (uguale a 97140 calorie) si deduce un valore teorico della forza elettromotrice =2,1 volt, valore minimo necessario per l'elettrolisi della soluzione acquosa, quando s'impieghi

[1] Vedi Monographien über angewandte Elektrochemie, vol. XX, XXI e XXII: Die Elektrolyse geschmolzener Salze; Zeisch. f. Elektroch. Ann. 2° p. 318 e Zeits. f. anorgan. Chem., vol. 10, anno 1895.

invece il cloruro di zinco allo stato fuso è sufficiente una differenza di potenziale di 0,3 volts per l'elettrolisi *completa*, e già con una differenza di potenziale di 0,14 volts si può constatare una sensibile decomposizione. Il Borchers inoltre nel suo trattato di elettro-metallurgia (seconda ediz. pag. 206) riferisce che anche con una densità di corrente di 2000 A e più per metro quadrato di superficie del catodo, la tensione necessaria per l'elettrolisi del cloruro di zinco fuso non supera i 3-4 volts.

Infine Steinhardt, Vogel e Fry che impiegano il cloruro di zinco come fondente per l'ossido di zinco, sostengono che la tensione non deve superare i 3 volts.

Aggiungasi che, secondo le più autorevoli asserzioni, nell'elettrolisi di un sale metallico in presenza dell'ossido corrispondente, si deve ritenere che l'azione della corrente si eserciti solo sull'ossido metallico, mentre il sale funzionerebbe solo da solvente; per cui la reazione fondamentale di cui si deve tener conto è data da.

$$Zn + O = ZnO + 84800 \text{ c. pari a } 1{,}8 \text{ volts.}$$

Confermata quindi sperimentalmente la grande conducibilità dei sali di zinco allo stato fuso, tutto lascia supporre che non si debba in pratica superare i 3 volts, e faccio notare che sarebbe inoltre opportuno non arrivare ad una tensione di 4 volts, poichè in tal caso l'azione della corrente si eserciterebbe anche sulla decomposizione del cloruro di sodio presente (calore di formazione =97,900 c pari a 4,1 volt), mentre il cloruro di sodio deve agire solo da fondente.

Infine in tutti i processi elettrolitici di sali fusi, si può constatare come il rendimento della corrente non stia mai al disotto del 70 %. Il Lorenz citato ottenne per il cloruro di zinco puro dei rendimenti vicinissimi al teorico (98-99 %) ed è noto che in pratica nell'elettro-metallurgia dell'alluminio, il rendimento della corrente si aggira intorno all'80 per cento.

Riassumendo quindi, l'energia elettrica necessaria per separare una tonnellata di zinco, con una corrente alle tensione di 3 volts, e con un rendimento del 70 %, è data da 3500 Kw-ora. Ponendo il Kw–anno di 8000 ore al prezzo di L. 80, si ha che il prezzo della energia elettrica necessaria per ottenere una tonnellata di zinco è uguale a L. 35.

E) — Il bilancio termico del processo che ha luogo nell'interno

del forno si può dedurre dalle seguenti osservazioni. Ponendo un valore massimo di 800° per la temperatura che si deve raggiungere e conservare nell'interno del bagno (praticamente 650°-750°), si deduce che per iniziare la operazione, la corrente deve venire impiegata in principio unicamente per fondere la massa e portarla alla temperatura conveniente.

Dai calori specifici si deduce:

$$(\text{C. S. a } 800^0 = a + 0{,}000054 \times 800)$$

Per 65 Kg. di zinco:

NaCl	Cg 58.5	=	12412 c
ZnF_2	» 101	=	21500 c
ZnO	» 81	=	9801 c
C	» 12	=	2568 c
	Totale		46281 c

necessarie per fondere e portare il bagno fino a 800°.

Durante il funzionamento si ha C + O = 29388 c
81 Kg. di ossido di zinco richiedono 9801 c

Differenza 19587

calorie che si sviluppano nell'interno del bagno durante il funzionamento per ogni 65 Kg. di zinco.

Ciò premesso riportiamo nelle pagine seguenti uno schema delle varie fasi di lavorazione del processo proposto ed infine il bilancio economico definitivo.

I° Caso: Con sola Blenda (ZnS)

Materie prime.

CaF_2 1 p.

ZnS 5 p.

$NaCl$ 1 p.

$5ZnS + 15O = 5ZnO + 5SO_2$

$5SO_2$

$5SO_2 + 5H_2O + 5O = 5H_2SO_4$

$4H_2SO_4$

$1H_2SO_4$

$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$

$CaSO_4$

$2HF$

$5ZnO$

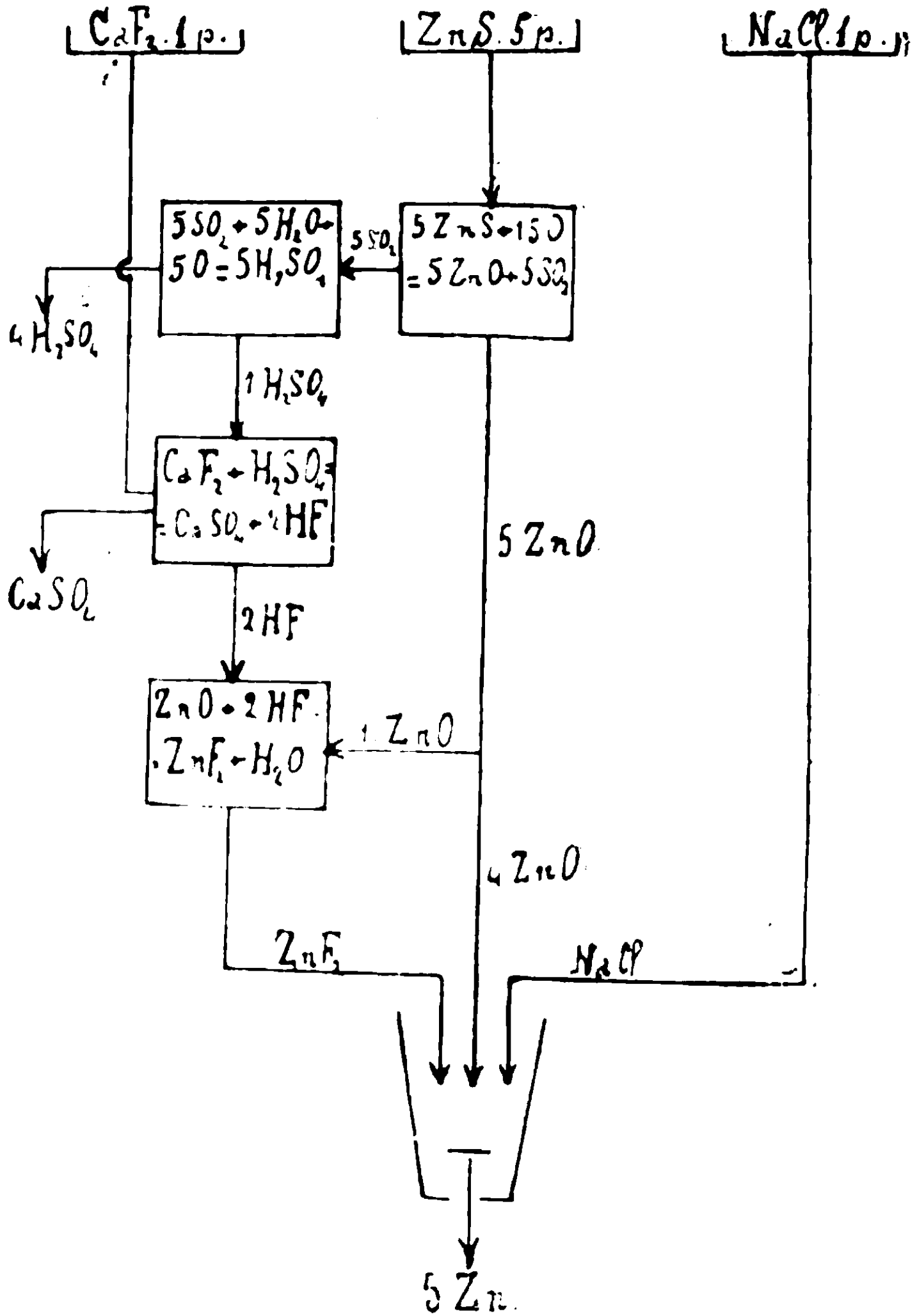
$1ZnO$

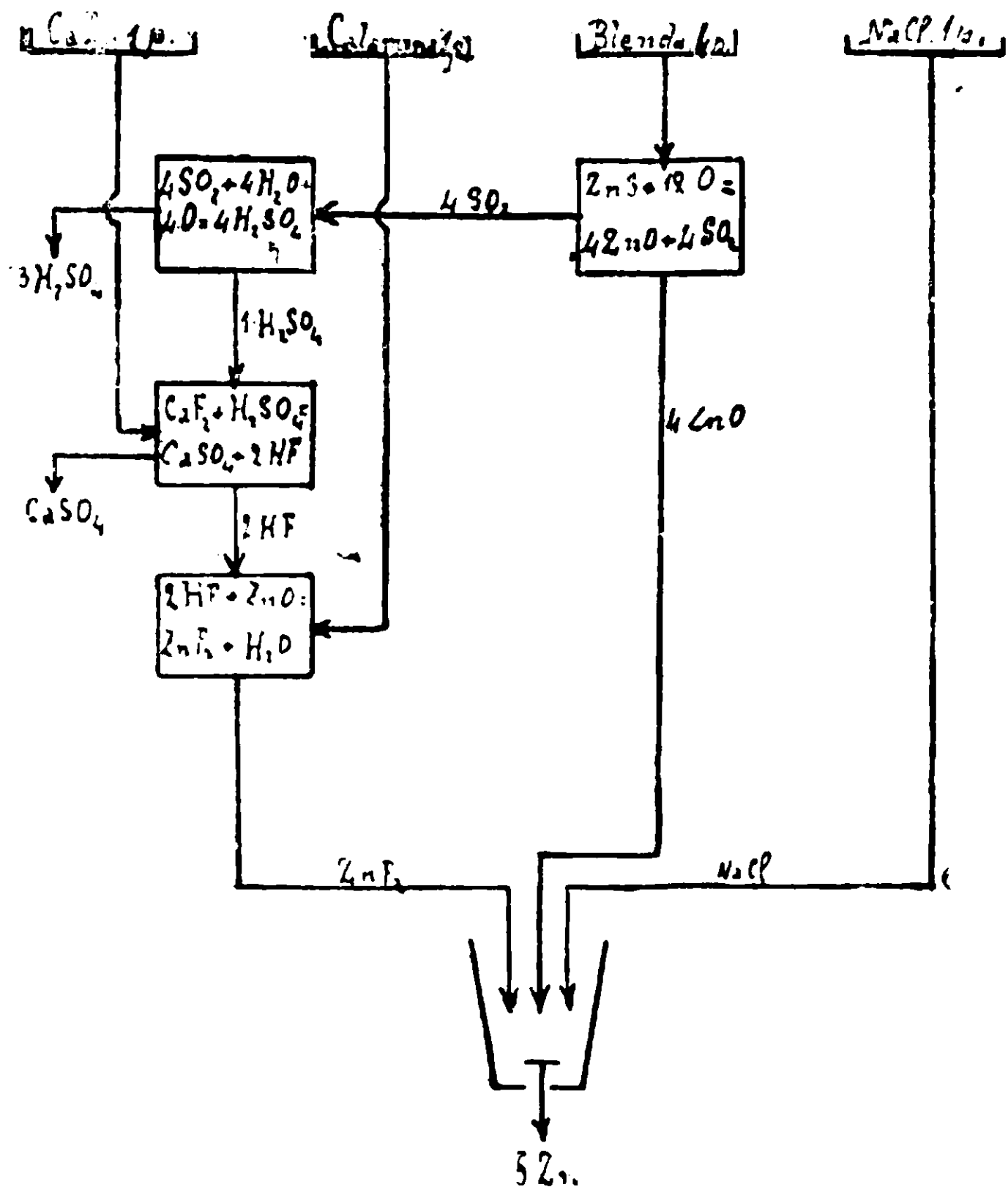
$ZnO + 2HF = ZnF_2 + H_2O$

$4ZnO$

ZnF_2

$NaCl$

$5Zn$

II Caso: Con Calamina e Blenda

Materie prime

Preventivo del costo di produzione di 1 (una) tonnellata di zinco in Italia, partendo da un minerale al 45 % di zinco, e supponendo di impiegare solo 4 parti di ossido di zinco, per una parte di fluoruro.

A) *Materie prime.*

1) *Minerale di zinco* Kg. 2222 a L. 167,90 la tonnellata L. 372.70

2) *Fluorite* ($^1/_5$ del minerale) Kg. 444 a lire 80 la tonnellata . . . . » 35.50

3) *Cloruro di sodio* (id.) Kg. 444 a L. 30 . . » 13.30

B) *Lavorazione della blenda e preparazione del fluoruro di zinco.*

Nella torrefazione di Kg. 2222 di blenda, se si dispone di sola blenda, si possono ottenere Kg. 2250 di *acido solforico monoidrato.* Da questo si sottraggono Kg. 444 che servono per la preparazione del fluoruro, mentre rimangono chilogrammi 1800 di *acido solforico.*

1) *Torrefazione della blenda* (20 % di carbone) = Kg. 460 di carbone a L. 25 la tonn. . . . . » 11,50

2) *Preparazione del fluoruro di zinco* ($^1/_4$ del minerale) ed *essiccamento* . . . . » 4.—

C) *Forno elettrico.*

1) Energia elettrica per 1000 Kg. di zinco (a L. 80 il Kw-anno) . . . . » 35.—

2) Elettrodi (Kg. 200 per tonn. di zinco) . . . » 78.—

D) *Spese generali.*

1) Mano d'opera . . . . » 25.—

2) Manutenzione . . . . » 10.—

3) Licenza . . . . » 5.—

4) Ammortamenti ed interessi. . . . . . » 30.—

———

Spesa totale 620.—

Attivo: 1) *Zinco Kg. 1000, a L. 670 la tonnellata in base al prezzo del minerale.*

2) *Acido solforico :* in quantità variabile a seconda del minerale impiegato.

Osservazioni. — Nel prezzo di produzione dell'acido solforico non si deve tener conto del prezzo della materia prima, cioè la pirite di ferro, che viene generalmente impiegata a tale scopo, poichè in questo caso la materia prima è costituita dal minerale di zinco cioè la *blenda.* In tali condizioni la produzione di una tonnellata di acido solforico a 50° (con gli impianti a camere di piombo, torri a

piastra e forni meccanici) non può venire a costare, esclusa la materia prima più di L. 13,20 tutto compreso.

Il prezzo per gli elettrodi calcolato in L. 390 la tonnellata, può venire di molto abbassato quando anzichè acquistare gli elettrodi sul mercato, si producono, come si fa generalmente, nella propria officina.

Per il cloruro di sodio, che non deve prender parte alla reazione, ma funzionare solo da solvente, la quantità presa in considerazione nel bilancio economico, deve essere presumibilmente superiore a quella realmente necessaria.

Infine il bilancio economico riportato riguarda il caso in cui si impieghino solo 4 parti di ossido di zinco per una parte di fluoruro; ma tutto lascia prevedere che la quantità di ossido di zinco possa venire notevolmente aumentata rispetto al fluoruro ed in tal caso con un maggior rendimento economico.

Roma — Laboratorio di chimica applicata ai materiali da costruzione - Luglio 1912.

Sulle proprietà basiche degli indoli e sui loro polimeri. Nota IV sul gruppo dell'indolo di Bernardo ODDO.

(Giunta il 16 marzo 1913).

In un precedente lavoro sulla sintesi diretta di alcuni indoli, ho accennato a dei precipitati che lo scatolo, il metilchetolo e lo stesso indolo forniscono con alcuni sali dei metalli pesanti (1).

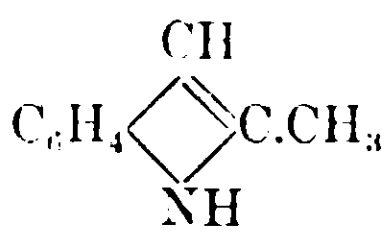
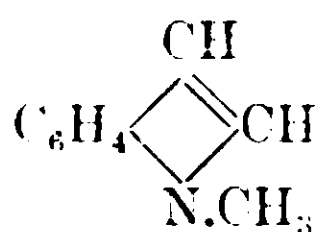
Avendo avuto occasione di far analoghe osservazioni su altri indoli ottenuti da me in questi ultimi tempi, e che descriverò fra poco, che contengono assieme gruppi alchilici ed acilici nella molecola dell'indolo, ho creduto non privo d'interesse di studiare la natura di questi precipitati, di stabilire in quali condizioni sia l'indolo libero che i suoi derivati siano in grado di darli e di vedere infine se contemporaneamente non avvenisse la formazione di polimeri in analogia a quanto si è osservato con il pirrolo.

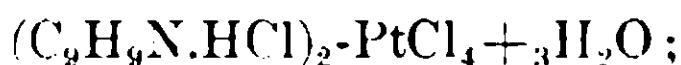
Sulla formazione di polimeri degli indoli nulla ho trovato in let-

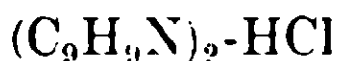
(1) Gazz. chim. ital., 41, I, 221 1911

teratura; molto poco per quanto riguarda la formazione sia di sali semplici che doppi.

Se si prescinde infatti dalla preparazione dei picrati dei tre indoli isomeri monometilici:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix} CH \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N.CH_3\end{matrix}\rangle CH \qquad C_6H_4\langle\begin{matrix} CH \\ \\ NH\end{matrix}\rangle C.CH_3 \qquad C_6H_4\langle\begin{matrix} C.CH_3 \\ \\ NH\end{matrix}\rangle CH$$

il solo sale doppio che si trova descritto è il cloroplatinato del Pr. 2 metilindolo (1):

$$(C_9H_9N.HCl)_2\text{-}PtCl_4 + 3H_2O;$$

e di sali semplici è noto solamente l' iodidrato dello stesso metilindolo [1] ed il cloridrato dello scatolo, della formola:

$$(C_9H_9N)_2\text{-}HCl$$

cioè con due molecole di scatolo per una di idracido [2].

Nessun sale è conosciuto nè dell'indolo, nè dei suoi derivati bialchilati, nè di quelli acilici, come pure degli alchilacilici. Di alcuni di essi è nota solamente la loro solubilità in acido cloridrico concentrato [3], fatto questo che analogamente allo scatolo e al metilchetolo li ha fatto comprendere fra le basi deboli trascurando tuttavia lo studio sulla natura dei prodotti che si formano per azione dell'acido cloridrico sia diluito che concentrato.

Indicazioni, alcune di data molto antica, di formazione di precipitati con le soluzioni acquose d'indolo, si hanno poi con l'acido cromico che fornisce un precipitato bruno-violetto [4], col cloruro ferrico che dà una polvere verde, non volatile, solubile in bruno nell'anilina [5]; col cloruro mercurico che dà un precipitato bianco [6]; ed infine col bisolfito sodico [7].

(1) Jakson, Berichte, 14, 879 (1881).
(2) Wagner, Annalen, 242, 388 (1887).
(3) Wenzig, l. c.
(4) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, vol. 4, pag. 217, 218 221 e 222 (1899).
(5) Engler e Jänecke, Berichte, 9, 1411, 1414 (1876).
(6) Ladenburg, Berichte, 10, 1123 (1877).
(7) Hervieux, « Recherches biochimiques sur l'indol et l'acide glycuronique. Thèse D. ès. Sciences. Paris, 1908.
(7) Hesse, Berichte, 32, 2611 (1899).

Anche la natura di questi precipitati però non è nota, non escluso quello che si ottiene col bisolfito sodico, che è cristallizzabile ed ha servito a scoprire l'indolo nell'essenza del gelsomino.

Maggiori notizie si hanno invece sui pirroli, pur essendo nota per essi la facilità di resinificazione con l'acido cloridrico.

Operando cautamente si sono potuti isolare, per azione dell'acido cloridrico, analogamente al su riportato prodotto dello scatolo dei composti polimeri [1]:

$(C_4H_5N)_3 . HCl$	$(C_7H_{11}N)_2 . HCl$
cloridrato di tripirrolo	cloridrato di diisopropildipirrolo

che rappresentano il primo passo alla formazione delle resine del rosso pirrolo [2]; e lavorando a basse temperature è stato trovato che anche i pirroli meno resistenti (pirrolo, n.etilpirrolo, α-metilpirrolo, α-α'-dimetilpirrolo) si sciolgono senza apparente alterazione nell'acido cloridrico, e con alcuni reattivi si formano dei precipitati che in alcuni casi sono cristallini e stabili, come quello che si ottiene col cloruro di cadmio: $4C_4H_5N.3CdCl_2$; col cloruro mercurico: $C_4H_5N.2HgCl_2$[3], e col ferrocianuro potassico: $(C_4H_5N)_4 . H_4Fe(CN)_6$[4]. Altri sali sono poi stati ottenuti specialmente da derivati del dimetilpirrolo che contengono gruppi acetilici o radicali di esteri clorocarbonici, e per quanto i cloridrati corrispondenti resistano solo in presenza di HCl in eccesso e vengano subito idrolizzati dall'acqua, tuttavia si sono potuti isolare ed analizzare alcuni cloroplatinati e cloroaurati.

Le esperienze di me fatte riguardano anzitutto l'indolo, il metilchetolo e lo scatolo, che mi vennero forniti dalla Casa Kahlbaum; ed esse erano in corso di completamento quando nell'ultimo fascicolo dei « Berichte » [5], uscito a Berlino cinque giorni fa ed arrivato oggi in questo laboratorio, è apparso un lavoro di K. Keller che

(1) Dennstedt e Zimmermann; Berichte, XX, 856 (1887), ibidem XXI, 3429 (1888): Dennstedt e Voitglander, Berichte, XXVIII, 476 (1894).

(2) Anderson, Annalen, 105, 357 (1859); Schwanert, Annalen, 116, 280 (1860).

(3) Anderson, Annalen, 105, 352 (1858).

(4) Ciamician e Zanetti, Gazz. chim. ital., 23, II, 420 (1893). Vedi anche Bamberger, Berichte, 24, 1758 (1891); Annalen, 273, 373 (1892): Ciamician, Berichte, 24, 2122 (0891).

(5) Fascicolo 4° del 1913 pag. 726.

pubblica alcuni risultati a cui io sono ugualmente pervenuto e che riguardano la formazione dei polimeri dell'indolo.

Egli trova che l'acido fosforico, che già era stato impiegato vantaggiosamente da R. Weissegerber [1] per la condensazione dell'indene in diindene, costituisce un mezzo opportuno di polimerizzazione anche per l'indolo, ed arriva ad isolare un triindolo $(C_8H_7N)_3$. Facendo passare poi una corrente di acido cloridrico gassoso su una soluzione benzenica di indolo ha ottenuto il cloridrato di diindolo : $(C_8H_7N)_2$. HCl, ma non è riuscito a separarne il dimero libero corrrispondente.

Lo stesso prodotto io ho già preparato per azione pure di una una corrente cloridrica sulla soluzione, però in etere anidro, di indolo. Inoltre io ho notato che questo prodotto si forma senz'altro per contatto dell'indolo con una soluzione acquosa cloridrica al 5 % e si ha subito per trattamento dell'indolo con una soluzione concentrata di acido cloridrico.

Questo comportamento mi aveva indotto ad isolare il diindolo ed avevo già notato che il cloridrato del diindolo sospeso in acqua non dà che pochissimo cloro ionico; aumenta, ma sempre stentatamente, riscaldando il prodotto sospeso in acqua intorno a 50°, e favorendo la soluzione del prodotto per aggiunta di alcool: in tutti e due i casi si arriva a neutralizzare quantitativamente tutto l'acido cloridrico, ma il prodotto residuale, che pure odora di indolo, non ne contiene di questo che piccole quantità, che ho potuto eliminare per mezzo della distillazione a vapor d'acqua ; mentre rimane non volatile come prodotto principale un corpo a p. di fus. superiore a quello dell'indolo, di cui mi stavo occupando e continuerò ad occuparmi per decidere della sua natura.

Osservazioni analoghe ho incominciato con altri indoli. Per ottenere il cloridrato di diindolo ho operato come segue :

Versai gr. 1 di indolo su 100 cc. di HCl al 5 % in bottiglia a tappo smerigliato e mantenni il contatto per circa 40 ore, agitando sovente. Durante questo tempo le fogliolinе caratteristiche dell'indolo si trasformano a poco a poco in una polvere a piccoli grumi, bianchi, che raccolta su filtro, odora poco di indolo. E' poco solubile in alcool freddo, facilmente a caldo, insolubile in benzolo, ligroina, etere di pe-

(1) Berichte, 44, 1440 (1911).

trolio ed etere etilico. Allo stato grezzo fonde vicino a 150°, dando un liquido giallo. Tentando di cristallizzarla dall'alcool anche assoluto, si decompone in parte. Per purificarla l'ho fatto bollire a ricadere con etere anidro; in questo modo viene asportato tutto l'indolo che l'inquina e si ha una polvere microcristallina. che fonde a 180° in un liquido giallo; contiene del cloro.

Una combustione mi ha fornito i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,1291 : CO_2 gr. 0,3386 ; H_2O gr. 0,0676.

Trovato $^0/_0$	Calcolato per	
	$C_8H_7N..HCl$;	$(C_8H_7N)_2.HCl$
C 71,53	62,53	70,95
H 5,82	5,25	5,58

II. Sostanza impiegata gr. 0,1442 : AgCl gr. 0,0743.

Corrisponde quindi ha un

cloridrato di diindolo

malgrado la piccola quantità di C in più ottenuto.

Ciò mi venne confermato sia dal dosaggio dell'acido, cloridrico eseguito volumetricemente, sciogliendo il prodotto in acqua e alcool e riscaldando debolmente a b. m., sia dalla determinazione del cloro fatta col metodo di Carius.

I. Sostanza impiegata gr. 0,3262 richiesero cc. 12,60 di KOH $n/_{10}$ corrispondenti a gr. 0,045939 di HCl

Trovato	Calcolato per	
	$C_8H_7N.HCl$:	$(C_8H_7N)_2.HCl$
HCl 13,71	23,74	13,47

II. Sostanza impiegata gr. 0,1442 : AgCl gr. 0,0743.

Calcolato per $C_{16}H_{15}N_2Cl$, Cl 13,10.

Trovato $^0/_0$: Cl 12,76.

Lo stesso cloridrato si forma subito, come ho già ricordato, trattando l'indolo, per pochi minuti con acido cloridrico concentrato; come pure operando in ambiente anidro, cioè saturando con una corrente di HCl puro e secco una soluzione in etere anidro di indolo: si separa una polvere bianca che raccolta su filtro sotto campana ad acido solforico, lavata con etere ed asciugata nel vuoto su ossido di calcio e paraffina, fonde in un liquido giallo a 180°, ed all'analisi corrisponde al precedente prodotto.

Cloridrato dell'α. metilindolo: $C_8H_7(CH_3)NH . HCl$.

L'α. metilindolo a differenza dell'indolo non dà un cloridrato insolubile per trattameuto del prodotto con acido cloridrico.

Per ottenerlo ho fatto passare una corrente di acido cloridrico puro e secco sulla soluzione in etere anidro del metilchetolo. Al primo passaggio della corrente si ha formazione di un olio colorato in rosso, tendente al rosso, che va depositandosi al fondo del recipiente; in seguito raffreddando la soluzione eterea ed insistendo a far passare la corrente di HCl, si ottiene soluzione completa. Allora ho filtrato sotto campana ad acido solforico raccogliendo il liquido in recipiente tarato ed ho messo ad evaporare nel vuoto su ossido di calcio e paraffina.

Per completa eliminazione del solvente rimase un residuo oleoso, denso, senza alcuna tendenza a solidificare. Per poterlo analizzare lo lavai con poco etere anidro e poi lo rimisi ed evaporare nel vuoto.

Sostanza impiegata gr. 0,7953 richiesero cc. 48,30 di KOK $^n/_{10}$ corrispondenti a gr. 0,17610 di HCl.

Calcolato per $C_9H_9N . HCl$: HCl 21,75; Trovato %: HCl 22,14.

Corrisponde quindi al cloridrato del metilchetolo e dei cloridrati di basi deboli presenta tutto il carattere d'instabilità. L'acqua lo idrolizza facilmente, cosichè nella determinazione volumetrica non ho che appena riscaldato a b. m. per stabilire il punto di neutralizzazione, ed il prodotto residuale è costituito unicamente da metilchetolo.

Essendo mio scopo anche, come ho già ricordato, di determinare in quali condizioni sia l'indolo libero che i suoi derivati siano in grado di dare dai sali semplici o doppi, aveva fin'ora raccolto alcuni dati che pure pubblico, riservandomi di svilupparli ulteriormente.

Operando con acido cloridrico di diverse concentrazioni (al 5 %, al 10 %, al 20 %) ed acido cloridrico fumante, ne ho determinato il grado di solubilità, usando per quantità equimolecolari di prodotto uno stesso volume di acido e seguendo come criterio la formazione di precipitati con alcuni dei reattivi generali degli alcaloidi.

Nelle seguenti due tabelle riunisco i risultati ottenuti:

TABELLA I.

	Soluzioni in acido cloridrico al			
	5 %	10 %	20 %	HCl fumante
Indolo	Apparent. insol. però con evidente trasformazione.	Id. come accanto	Id. come accanto	Cambia rapidam. di aspetto, impartendo al liquido, dopo poco tempo, colorazione lievemente rosea.
Metilchetolo	Apparent. insol.	Id.	Id.	Facilm. solub.; soluzione incolora dapprima, rossa, legg. viola, dopo qualche tempo, che diventa sempre più intensa.
Scatolo	Apparent. in sol.	Id.	Id.	Difficilm. solubile, con coloraz. legg. giallognola.

Ad assicurarmi della solubilità effettiva anche nell'acido cloridrico diluito, dopo di averli polverizzati per bene in seno al solvente, li ho lasciati in riposo per dodici ore e poi li ho filtrati per poterli saggiare con i reattivi degli alcaloidi. Le porzioni rimaste sul filtro, messe ad asciugare mostrarono per l'indolo il p. f. del cloridrato di diindolo suddetto; i due metilindoli conservarono inalterati il loro punto di fusione.

Ecco i risultati ottenuti con alcuni reattivi :

TABELLA II.

Sostanza impieg.	Reattivo	*Soluzioni in acido cloridrico al*			
		5 %	10 %	20 %	HCl fumante
Indolo	Ac. fosfotungstico	Precipitato prima bianco, poi bianco sporco, indi oscuro	Id. come accanto	Id. come accanto	Id. come accanto
	Ioduro di cadmio e potassio	Precipit. bianco-fioccoso	Id.	Id.	Id.
	Ioduro di bismuto e di potassio	Precipit. bianco-giallastro	Id.	Id.	Id.
	Cloruro platinico	Precipitato giallo-pallido	Id.	Id.	Id.
	Cloruro d'oro	Precipitato rosso-bruno	Id.	Id.	Id.
Metil-chetolo	Ac. fosfotungstico	Precipitato bianco	Id.	Id.	Id.
	Ioduro di cadmio e potassio	Nessun precipit.	Id.	Intorbidam. bianco	Precipitato bianco
	Ioduro di bismuto e di potassio	Precipitato bianco	Id.	Id. come accanto	Id. come accanto
	Cloruro platinico	Nessun precipit.	Id.	Intorbidam. giallo	Precipitato giallo
	Cloruro d'oro	Nessun precipit.	Id.	Intorbidam. giallo	Precipitato giallo
Scalolo	Ac. fosfotungstico	Leggero intorb.	Id.	Id. come accanto	Precipitato bianco
	Ioduro di cadmio e di potassio	Nessun precipit.	Id.	Id.	Precipitato bianco
	Ioduro di bismuto e di potassio	Nessun precipit.	Id.	Id.	Leggero intorbidam.
	Cloruro platinico	Nessun precipit.	Id.	Id.	Intorbidam. giallo
	Cloruro d'oro	Nessun precipit.	Id.	Id.	Intorbidam. giallo

Da queste tabelle appare che il cloridrato di diindolo non è completamente insolubile in acqua; l'acido cloridrico anche al 5 %/0 è capace di sciogliere tutti e tre gli indoli da me impiegati, ed infine la formazione di precipitati con i suddetti reattivi lascia prevedere come possibile l'isolamento di qualche doppio sale facilmente purificabile, che si possa analizzare; di ciò continuerò ad occuparmi.

Un'ulteriore conferma del potere basico, per quanto, come ho mostrato, debole degli indoli l'ho avuta con alcune esperienze crioscopiche eseguite con soluzioni acquose di HCl, analogamente a quello che è stato fatto per alcune basi [1], ed è stato ripetuto per alcuni pirroli [2].

I risultati ottenuti sono i seguenti:

1°) *Indolo.*

Soluzione di HCl al 4,6922 %/0. Punto di congelamento 4°, 856 (scala arbitraria).

	Indolo %/0	P. di cong.	Variazione termometrica
1°)	gr. 0,0151	4°,863	+ 0,007
2°)	» 0,0719	4°,861	+ 0,005
3°)	» 0,0886	4°,881	+ 0,025

Con la prima e seconda concentrazione ottenni soluzione completa dell'indolo a cui corrisponde un piccolissimo inalzamento. Aggiungendo la sostanza per la terza concentrazione, si osserva che la polvera cristallina dell'indolo, che in primo tempo pare essersi disciolta, dopo poco si separa grumosa ed è il cloridrato. Determinando il punto di congelamento si ha un innalzamento di temperatura, superiore ancora alle due precedenti concentrazioni, dovute evidentemente alla sottrazione di acido cloridrico da parte del eloridrato che precipita, oltre alla eventuale minore dissociazione dèlie soluzioni del cloridrato rispetto a quelle equimoleolari di HCl che spiega pure i due piccoli innalzamenti precedenti.

2°) *Metilindolo.*

Soluzione di HCl al 4,6922 %/0, Punto di congelamento 4°,850 (scala arbitraria).

(1) Paternò e Peratoner. Gazz. chim. ital. XXI, I, 119 (1891).
(2) Ciamician e Zanetti, l. c.

	Metilchetolo %	P. di cong.	Variazione termometrica
1°)	0,0256	4°,859	+ 0,009
2°)	0,0462	4°,864	+ 0,014

3°) *Scatolo.*

Soluzione di HCl al 4,6922 %. Punto di congelamento 3°,480 (scala arbitraria).

	Scatolo %	P. di cong.	Variazione termometrica
1°)	0,0143	3,481	+ 0,001
2°)	0,0240	3,479	— 0,001
4°)	0,0310	3,486	+ 0,001

Anche il metilchetolo e lo scatolo presentano quindi lo stesso comportamento, si ha cioè innalzamento piuttosto che un abbassamento del punto di congelamento, un po' più elevato nel metilchetolo rispetto allo scatolo, per quanto sempre compreso dentro i limiti degli errori di osservazione; ed il punto di congelamento rimane quasi costante anche per ulteriore aggiunta di prodotti, che non arrivano però a disciogliersi, pur non avendo oltrepassato la quantità di acido necessario per la saturazione.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università, 14 marzo 1913.

La Δ 1-5 diidrocuminaldeide. Il β fellandrene nell'essenza del Bupleurum fruticosum.

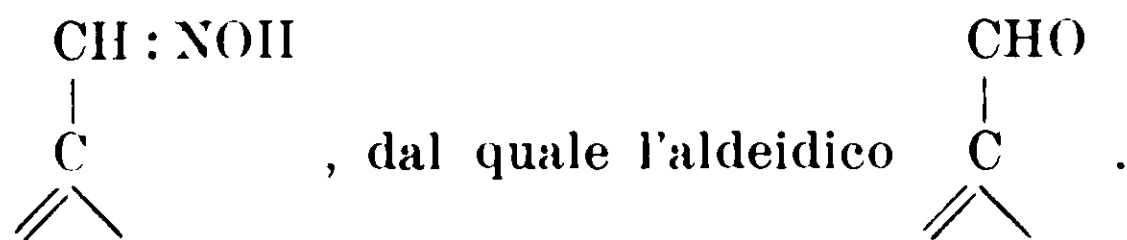
Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO.

Da una Nota precedente [1] risulta che il composto $C^{10}H^{14}O$, ottenuto dal nitroso-cloruro della essenza del *Bupleurum fruticosum*, è un'aldeide diidrocumica.

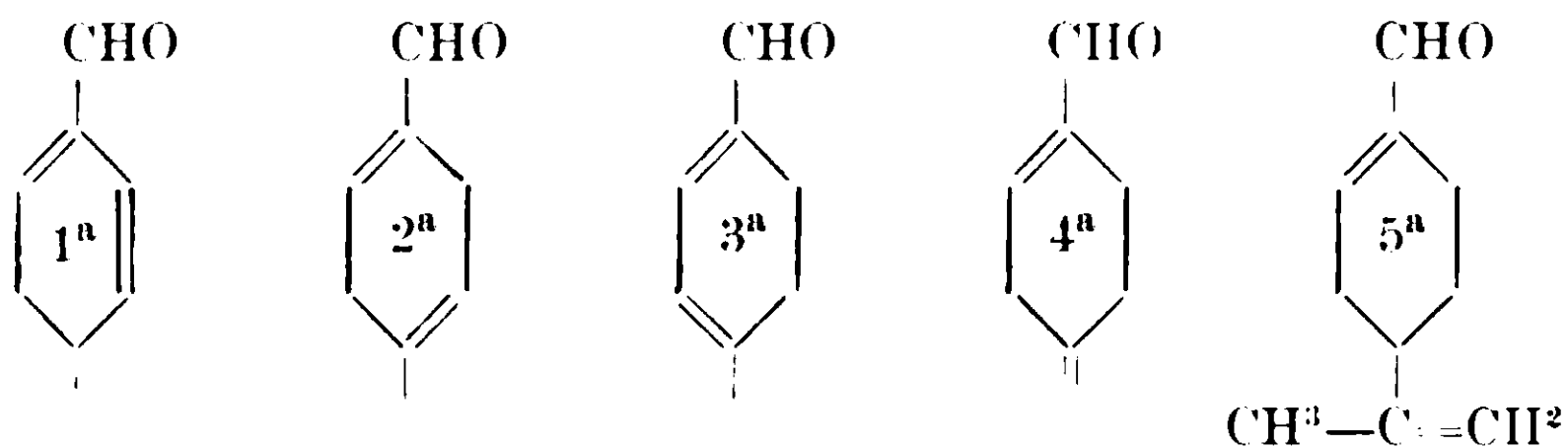
Dall'aldeide cuminica si possono derivare molte aldeidi diidrocuminiche, a seconda della posizione dei doppi legami; ma la nostra aldeide si origina da un nitroso-cloruro primario, che deve necessariamente avere al posto del gruppo carbonilico il — CH_2 . NO e quindi

(1) Gazz. Chim. Ital. 41 (1) 736 (1911).

da un nitroso-cloruro di questa forma: $\overset{\displaystyle CH^2 . NO}{\underset{\displaystyle /\!/\ \backslash}{\overset{|}{C . Cl}}}$ (lasciando per ora impregiudicata la posizione del doppio legame mancante). Da questo, per eliminazione di HCl e per trasposizione molecolare, ha origine un doppio legame in posizione Δ 1 ed un gruppo ossimico

$$\overset{\displaystyle CH:NOH}{\underset{\displaystyle /\!/\ \backslash}{\overset{|}{C}}} \quad \text{, dal quale l'aldeidico} \quad \overset{\displaystyle CHO}{\underset{\displaystyle /\!/\ \backslash}{\overset{|}{C}}} \quad .$$

È pertanto nota la posizione di uno dei doppi legami, nella nostra aldeide.

Vediamo quali aldeidi si possono avere, spostando l'altro doppio legame nelle varie posizioni, scartando le aldeidi con atomi di carbonio quaternario nei vertici dell'esagono senza le catene laterali:

CHO — 1ª; CHO — 2ª; CHO — 3ª; CHO — 4ª; CHO — 5ª ($CH^3—C=CH^2$)

Le formole Δ 1-4 : Δ 1-3 : Δ 1-(4-8) (2ª-3ª-4ª) si devono escludere, non contenendo C asimmetrici, *perchè la nostra aldeide è otticamente attiva.*

Rimangano pertanto le formole Δ 1-5 : Δ 1-(8-9) (1ª-5ª).

Si conoscono le due aldeidi di dette formole. La prima appartiene alla diidrocuminaldeide ricavata dal Wallach per azione dei riducenti (Zn + acido acetico) sopra il nitro β-fellandrene, già ottenuto dal Pesci (Gazz. Chim. It., 1896, n. 16, pag. 225). Detta aldeide, per ossidazione con ipobromito, dà l'acido cuminico normale; con ossido di argento in soluzione neutra dà insieme con acido cuminico, anche acido diidrocuminico che fonde a 130°, identico a quello che il Baeyer otteneva per azione dell'acido solforico sull'acido nopinico, e che ossidato a sua volta con ferricianuro potassico, dava l'acido cuminico normale. Detta aldeide dà un semicarbazone che fonde a 201°-202° e che ha la proprietà di ingiallire alla luce, ed un'ossima che fonde a 42°-44°.

La formola Δ 1-(8-9) appartiene alla Perilla aldeide trovata dal Semmier nella Perilla arguta (*Ocimum crispum*); Ber. 45, pag. 52) ed ottenuta dal medesimo per ossidazione dell'alcool perillico, del *Cinger grass* (*Andropogon Schoenantus*). Anche questa, per ossidazione con ossido di argento, dà un acido diidrocuminico, che fonde a 130°-131°, otticamente attivo, ed un semicarbazone (p. f. 199°-200°), nn'ossima (p. f. 102°) ed un fenilidrazone (p. f. 107°). Si trova nella letteratura un'altra diidrocuminaldeide, che il Wallach ottenne dal nitrosoclururo del Terpineolo (Ann. 345, pag. 133) di formula:

$$\begin{array}{c} \diagdown\diagup \\ CH \\ | \\ CH_2:C.CHO \end{array} \quad o \quad \begin{array}{c} \diagdown\diagup \\ C \\ \| \\ CH_3.C.CHO \end{array}$$

la quale rappresentava l'unica aldeide che sinora erasi ottenuta da un nitrosocloruro. Ma questa ha il gruppo aldeidico nell'isopropile, ed è evidentemente di un tipo diverso, chè non può in nessun modo dare luogo alla formazione di un acido cuminico normale.

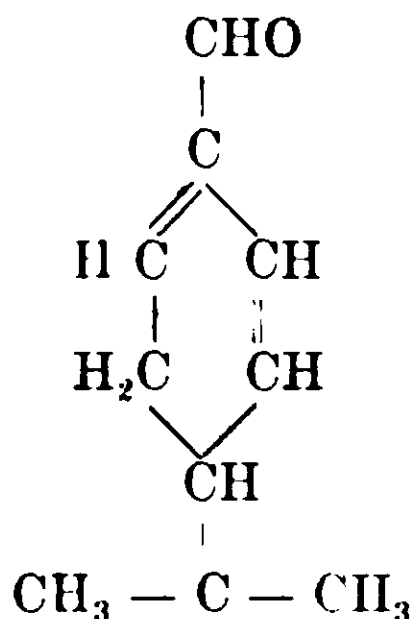
Facciamo ora il confronto delle proprietà note delle tre aldeidi diidrocuminiche:

	P. rot.°	Nd	P. spec.°	Rif. Mol.	Ossim.	Semicarbazone
Aldeide *Bupleurum*	destrog.	1.5280	0.9825	46.99	42-44°	197-98°
Aldeide Wallach .	?	?	?	?	42-44°	201-2°
Perilla aldeide . .	levogira	1.5074	0.9617	46.40	102°	199-200°

Risulta da questo specchietto che la nostra aldeide, mentre si differenzia nettamente dalla perilla aldeide per le proprietà fisiche, mostra invece notevole coincidenza. per i caratteri dei derivati che si conoscono, colla diidrocuminaldeide del Wallach, tanto che sin dal principio, attribuendo la leggera differenza del punto di fusione del semicarbazone ad impurezze nel nostro composto [1] si ritennero

[1] **La differenza dei punti di fusione dei semicarbazoni è invece da attribuirsi a rapidità di riscaldamento poichè anche quello della nostra aldeide va a fondere sopra i 200° se si introduce nel bagno ad olio poco prima di fondere e si riscalda poi rapidamente.**

identiche. Nè il comportamento con ossido di argento le distingue, benchè la nostra sembri più ossidabile, chè nelle *identiche* condizioni in cui quella del Wallach dà l'acido idrocuminico, dalla nostra noi non abbiamo sinora potuto ottenere che il cuminico. Quindi, fra le due aldeidi non vi deve essere differenza di struttura. Alla nostra aldeide poi, per il fatto che essa è otticamente attiva, non possiamo, per ora, dare una formola *che sia diversa dalla* Δ 1-5.

```
          CHO
           |
           C
         //  \
      H C     CH
        |     ||
     H2C      CH
         \   /
          CH
           |
   CH3 — C — CH3
```

Ma su detta formola e sui rapporti coll'aldeide del Wallach, ritorneremo in breve, dopo aver preparato di quest'ultima aldeide i derivati ottenuti dalla nostra ed averli esaminati comparativamente nelle loro proprietà fisiche e chimiche.

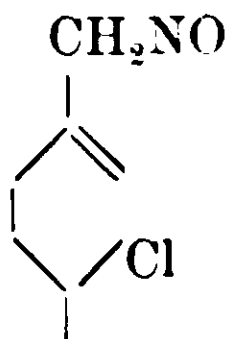
Formula del nitrocloruro e del terpene.

Stabilita così la formula dell'aldeide, veniamo a quella del terpene che la origina con un ragionamento molto semplice. Il nitrosocloruro avrà evidentemente la formola:

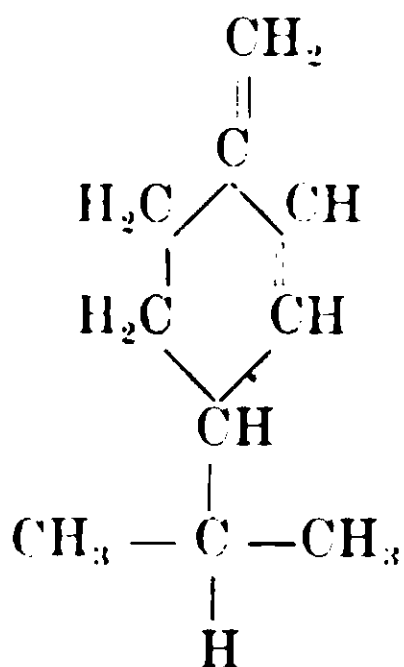
```
  CH2NO
   |
  CCl
  / \
```

; e da questo, per eliminazione del cloruro di nitrosile, si giunge ad un terpene con un doppio legame semiciclico [1].

[1] Non si può prendere per il nitrosocloruro in considerazione l'altra formola

```
  CH2NO
    |
   / \\
  |
   \ /Cl
    |
```

tenendo conto che i due doppi legami del terpene formano un sistema coniugato di doppi legami, perchè con detta formola deriverebbe la aldeide diidrocuminica Δ 1-3, inattiva

Mettendo ora l'altro doppio legame in posizione 5, come trovasi nell'aldeide, arriviamo al terpene, la cui formola sarebbe la seguente:

```
          CH2
          ||
          C
    H2C /   \ CH
        |     ||
    H2C       CH
        \   /
          CH
          |
  CH3 — C — CH3
          |
          H
```

Questa è la formola che il Wallach attribuisce al β tellandrene, dimodochè l'essenza del *Bupleurum fruticosum* conterrebbe questo terpene la cui formula viene anche in tal modo confermata. Infatti, alcune proprietà delle 17 frazioni della nostra essenza, risultanti principalmente di terpene, si aggirano attorno a quelle del detto idrocarburo, e cioè:

		Densità	Indice di rifraz.
Bupleurum. Fraz. 1-17	Media	0,85198	1,4723
β-fellandrene	»	0,8520	1,4788

Varia invece per la nostra essenza il potere rotatorio, che in essa è notevolmente più elevato, fatto che non si può attribuire al piccolo contenuto in alcool ed etere, perchè debolmente destrogiri ed essendo contenuti nelle varie frazioni pressochè nelle stesse quantità dovrebbero perciò influire egualmente:

β fellandrene (Wallach, *Terp. und Camp.* pag. 501)	+ 18°,54
Bupleurum. Frazioni 1-17	Da + 19°,65 a + 53°,32

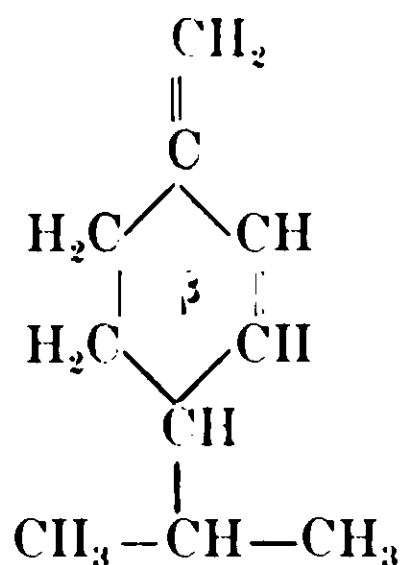
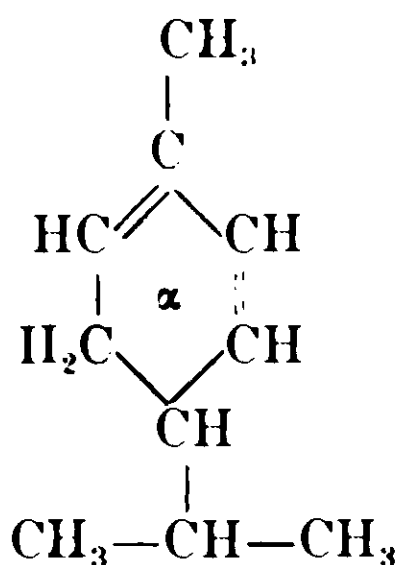
Il Fellandrene fu scoperto già dal 1842 da Cahours (Ann. 211, 2 305 e Ann. 41-75, 1845) nell'olio essenziale del finocchio amaro (*Foeniculum vulgare*); e lo stesso ne ottenne per azione dell'ossido di azoto un corpo che poi il Chiozza riconobbe per nitrosito. Questo fu studiato poi da Bunge, che gli attribuì la formola $C^{10}H^{15}N^{2}O^{3}$.

Più tardi il Pesci, nello studio dell'olio essenziale del finocchio acquatico, isolò un terpene $C^{10}H^{16}$, che egli studiò accuratamente e

chiamò Fellandrene, dal nome della pianta (*Phellandrium aquaticum*). Egli ne fissò pure le proprietà [1].

Poi ne preparò il nitrosito, ne stabilì la vera formola e fece una completa serie di derivati di questo terpene (nitrofellandrene, fellandrenammina, ecc., rilevando pure che dal fellandrene destrogiro si giunge ad un composto levogiro. Wallach trovò poi il fellandrene nell'olio di elemi, e ritenne identici i tre fellandreni che si conoscevano fino allora per la comune proprietà di dare un nitrosito levogiro, quantunque si partisse da terpeni destrogiri.

Wallach e Gildmeister lo trovarono poi nell'olio etereo dell'*Eucalyptus amygdalina*, Bertram e Walbaum nelle conifere, Power e Kleber nella *Myrcia acris*. Esiste inoltre nelle *Schinus molle*, nell'*Andropogon, Angelica, Curcuma, Zenzero, Cannella,* ecc. Fu il Wallach che riconobbe l'esistenza di due forme di fellandrene chimicamente diverse: l'α-fellandrene o fellandrene normale; ed il β-fellandrene o pseudofellandrene.

```
        CH3                          CH2
        |                            ||
        C                            C
   HC //  \ CH                 H2C /  \ CH
    |   α   ||                   |   β   ||
   H2C \  / CH                 H2C \  / CH
        CH                           CH
        |                            |
   CH3—CH—CH3                   CH3—CH—CH3
```

Questi si trovano spesso associati in diverse proporzioni, generalmente però con una delle due forme in prevalenza sopra l'altra.

L'α-fellandrene esiste in due forme isomeriche, le quali differiscono per il potere rotatorio, essendo una di esse levogira ed una destrogira.

L'α-fellandrene levogiro fu trovato dal Wallach nell'olio dell'*Eucalyptus amygdalina* (Ann. 246, pag. 283; 282, pag. 536).

Esso bolle a 65° a 12 mm.; Ps 0,8465: Nd = 1,488. Il potere rotatorio va da — 25° a — 70°.

L'α-destro-fellandrene si trova nell'olio di Elemi, nel Finocchio amaro, nello *Schinus molle:* bolle a 61° a 11 mm. Ps = 0,844, Nd =

[1] Gazz. Ch. It., XIII, pag. 497; XVI, pag. 225.

= 1,4833 a 19°. Potere rotatorio + 44,40 dal Ginger grass (Schimmel, 1904, I, 52).

Il β-fellandrene proviene dal Finocchio acquatico, dove lo trovò il Pesci (loc. cit.) Si trova pure nell'olio dello *Schinus molle* ed in piccola quantità nell'olio di *Eucalyptus globulus*. Il Pesci gli assegnò le seguenti proprietà: P. eb. 171°-172°. Ps. 0,8558. Potere rotatorio + 17°,64 (secondo il Wallach + 13,54). Nd = 1,4788. Non è stato ancora trovato il β fellandrene levogiro.

Scaldato in tubo chiuso, a 140°-150°, si polimerizza, dando una massa vetrosa, amorfa, insolubile in alcool, ma solubile in etere, fondente a 86° (Pesci, loc. cit.).

Il β-fellandrene assorbe molto facilmente ossigeno dall'aria sotto l'azione della luce.

Il composto che lo caratterizza, per la facilità colla quale si può preparare, è il nitrosito, studiato dal Pesci. Il nitrosito dei due fellandreni è stato dal Wallach diviso in due parti, α e β, approfittando della loro diversa solubilità nell'acetone. Le due parti differiscono per il potere rotatorio e per il punto di fusione. Per l'α-fellandrene, egli dà le seguenti proprietà:

α nitrosito.

Levofellandrene (Eucaliptolo) . Potere rotatorio + 135-93 . . . - 142,6

Destrofellandrene . . . . . » » - 138,4

Punto di fusione 112°-113°

β-nitrosito.

Levofellandrene . . . . » » — 40,81

Destrofellandrene . . . . . » » + 45,4

Punto di fusione 105° (Ann. 336, pag. 15).

Le proprietà dei nitrositi del β-fellandrene (destrogiro), ottenuto dal *Phellandrium*, sono:

α-nitrosito . . . . Potere rotatorio — 159,3 P. fus. 102°

β-nitrosito . . . . » » inattivo » » 97°-98°

Il miscuglio dei due, fonde a 98°.

A togliere il dubbio che nella essenza del *B. F.* oltre al β-fellandrene si contenesse pure un altro terpene che non desse il nitroso cloruro, tra cui era più probabile l'α-fellandrene, abbiamo fatto, col metodo indicato e descritto dal Pesci, colle varianti suggerite dal Wallach, il nitrosito della nostra essenza, composto che è caratteristico, come abbiamo visto, per i due fellandreni.

Gr. 100 di essenza, di un miscuglio a parti uguali della prima e seconda frazione, si sciolsero in 550 cmc. di ligroina, e stratificatili in un sottile vaso di vetro molto bene raffreddato, con una soluzione di 37 gr. di acido solforico, sciolti in 150 cmc. di acqua. Nel fondo del vaso, il cui contenuto è mantenuto in leggera agitazione, si fanno arrivare molto lentamente gr. 230 di una soluzione di 44° gr. di nitrito di sodio. L'operazione dura circa un'ora ed un quarto. Il precipitato è raccolto e purificato col metodo descritto dal Wallach. Prima di ricristallizzarlo, esso pesa, ancor umido, circa gr. 50. Quando è purificato con etere ed alcool metilico, seccato, pesa circa 32 grammi.

Questo si ricristallizza dall'acetone, raccogliendolo frazionatamente.

Si procede poi ad un'ulteriore purificazione per precipitazione dal cloroformio, per mezzo dell'alcool metilico.

L'azione dell'acido nitroso si fa in modo perfettamente identico per le frazioni estreme, che differiscono molto per il potere rotatorio; se ne hanno però le stesse rese.

L'esame comparativo dei nitrositi integrali, purificati, delle due frazioni estreme, dà i seguenti risultati:

		Concentrazione	Deviazione	Potere rotatorio
Frazione 1ª e 2ª	Greggio	15,12	— 31°,156	— 118°,7
	Purificato	7,477	— 24°,766	— 165°,6
» 17ª	Greggio	12,99	— 30°,118	— 115°,90
	Purificato	8,152	— 26°,965	— 165°.32

I punti di fusione sono identici, e sono: greggio, 96°; purificato. 97°-98°.

I due nitrositi sono quindi identici, Il potere rotatorio da noi ottenuto è intermedio fra quello del Wallach e quello del Pesci. *Ad ogni modo esclude la presenza di un nitrosito derivante da un α-fellandrene,* nel qual caso il potere rotatorio dovrebbe essere molto minore.

Sul potere rotatorio di questi derivati, è nostra intenzione ritornare in seguito.

Riassumendo, nella essenza del *B. F.* si contiene, oltre ad un alcool ed un etere, il β-fellandrene, il di cui potere rotatorio è però maggiore di quello del suddetto terpene proveniente da altre essenze.

Esso *dà un nitrosocloruro*, che ha, come il suo nitrosito, potere rotatorio opposto al suo e che si decompone dando aldeide Δ-1-5-diidrocuminica.

Lo studio dei suoi derivati sarà continuato.

Cagliari, Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

L'essenza di Seseli Bocconi.

Nota preliminare di L. FRANCESCONI ed E SERNAGIOTTO

La pianta dalla quale abbiamo estratta l'essenza, fu raccolta nell'isola di Carloforte (Sardegna) e precisamente nella località rivolta a settentrione, detta «Tacche gianche».

La Seseli Bocconi (Ombrellifera) vi cresce allignando nelle connessure delle roccie.

Queste sono trachiti grigie a picco sul mare, completamente prive di vegetazione, all'infuori, appunto, della Seseli Bocconi e del *Crithmum maritimum*, altra pianta assai affine alla prima.

L'estrazione dell'essenza venne fatta a fine luglio-agosto sopra piante prive di fiori, mettendo insieme radici, steli e foglie.

Ci riserbiamo però di esaminare, appena ci sarà possibile, l'essenza dei fiori e dei frutti.

La pianta fu sottoposta a distillazione in corrente di vapore nell'apparecchio che già ci servì per l' estrazione dell' essenza del *Bupleurum fruticosum* Linn., nello scorso anno. La resa migliore la ottenemmo limitando la pressione del vapore a $^1/_2$ - 1 atmosfera. Kg. 100 di erbe ci diedero gr. 295 di essenza, come si vede, una resa discreta, sebbene non paragonabile a quella del *Bupleurum*. La maggior parte dell'essenza si ritrae dalle foglie e dagli steli, poichè le radici ne contengono pochissima. Abbiamo osservato ch'essa è della medesima natura in tutte le parti della pianta.

Il materiale che abbiamo potuto raccogliere per riunire i dati esposti nella presente Nota, ammontava a circa gr. 750.

L'essenza integrale è un olio giallognolo con riflessi verdastri di odore non sgradevole, quantunque alquanto stupefacente. Essa ridistilla totalmente in corrente di vapore.

Le sue costanti fisiche sono le seguenti :

Peso specifico :	0.8475	(T = 27°) :
	αd da + 4,289 a + 5,887 ;	
	Nd da 1,4637 a 1,4673.	

È perciò assai più leggera dell'acqua, e dotata di un piccolo potere rifrangente. Scaldata in tubo chiuso per due ore a 240° si ispessisce alquanto. É abbastanza solubile in alcool, pochissimo in acqua.

COSTANTI CHIMICHE E SAGGI PRELIMINARI — L'essenza colora rapidamente il reattivo di Schiff e si combina parzialmente col bisolfito sodico.

La soluzione in anidride acetica si colora intensamente in rosso vinoso quando vi si aggiunga una goccia di acido solforico concentrato.

Prova dei fenoli — Cmc. 10 di essenza si agitano in una canna di vetro graduata contenente cmc. 40 di una soluzione al 15 % di KOH e dopo che l'intiera massa si è trasformata in emulsione, si lascia in riposo. In capo ad una quindicina di giorni l'essenza si è di nuovo nettamente separata ridotta nel suo volume di appena $^2/_{10}$ di cmc., ciò che denota la completa, o quasi, assenza di fenoli. La reazione è leggermente acida. Per saturare l'acidità libera di un centimetro cubo, occorrono mgr. 0,77 di KOH. Abbastanza notevole è la quantità di eteri e di alcooli, come risulta dal seguente quadro.

	Acetato %	Alcool %	Alcool originario %
Indice saponificazione 51.77 .	18.12	14.26	14,80
Indice acetilazione 68.56 . .	23,29	18,86	19,97

I COMPONENTI PRINCIPALI. AZIONE DEL BISOLFITO DI SODIO — Grammi 450 di essenza ridistillata in corrente di vapore, si sbattono per tre giorni in agitatore meccanico con eguale volume di alcool e con circa 1200 cmc. di soluzione di bisolfito al 35 %. Dopo molte ore si forma un composto solido, che poi lentamente si separa cristallino in piccoli aghetti.

Il prodotto raccolto sul filtro e lavato con alcool (in cui però, si scioglie abbastanza facilmente) si riscalda leggermente con soluzione di carbonato sodico: così esso si decompone, liberando un olio leg-

gero, incoloro, che tramanda un odore acuto, stupefacente, che ricorda quello del citriolo maturo. Possiede un indice di rifrazione pari a 1,4488. Notiamo subito che, per la sua piccola quantità, non potè essere distillato e quindi, dubitando della sua purezza, non ne fu eseguita l'analisi. Abbiamo, tuttavia, raccolti intorno ad esso i seguenti fatti:

Esso colora istantaneamente il reattivo di Schiff, si ricombina molto rapidamente col bisolfito sodico, dando un composto bisolfitico notevolmente solubile in acqua: riduce il nitrato di argento ammoniacale, dà un semicarbazone dapprima oleoso, che col tempo diviene cristallino e fonde a circa 178°: reagisce colla fenilidrazina formando un olio rosso cupo, che finora non accenna a cristallizzare.

L'insieme del comportamento dell'olio, dimostra che nell'essenza è contenuto un composto o composti a funzione carbonilica, molto probabilmente *aldeidica*.

Le acque separate dal composto bisolfitico suddetto, estratte con etere parecchie volte, per liberarle dall'essenza disciolta vi e decomposte con carbonato sodico, si distillano in corrente di vapore. Si ottiene così un olio leggero, notevolmente solubile in acqua, dalla quale però, si estrae con etere. Esso possiede i caratteri di questo ottenuto dal bisolfito, onde lo riteniamo identico con questo.

La proporzione in cui questo si trova è piccola giacchè dai 750 cmc. di essenza estratta ne abbiamo ottenuto circa 6-7 grammi, non ancora ben purificata.

La parte di essenza che non ha reagito col bisolfito, venne lavata con carbonato sodico e con acqua. Il carbonato che servì a questo scopo come pure quello usato per il trattamento del bisolfito del composto carbonilico, assume una evidente colorazione rosea che compare per acidificazione. L'essenza, lavata e seccata con solfato sodico, si distillò frazionalmente. La distillazione si fece su di una parte a pressione ordinaria, su di un'altra a pressione ridotta ed in entrambi i casi vennero esaminate le proprietà fisiche delle diverse frazioni.

Distillazione a pressione ordinaria. — Cmc. 50 di essenza si distillano in un palloncino Brühl a tre bolle, scaldando in bagno di lega

Si hanno le seguenti frazioni che con le relative proprietà fisiche sono qui sotto segnate:

	Punto ebollizione	Potere rotatorio		Nd
		Concentraz.	αd	
A	164°	39.954	— 5°.84	1.4672
B	168°-69°	41.06	— 1°.02	1.4652
C	172°	34.812	+ 6°.77	1.4675
D	177°	25.37	+ 13°.77	1.4684
E	178°	27.62	+ 18°.57	1.4655
F	Residuo giallo, vischioso.			

Il residuo è solubile in etere e dalla soluzione eterea precipita con alcool giallastro, pecioso.

N. B. I poteri rotatori sono determinati in soluzione alcoolica.

Distillazione a pressione ridotta. — Si fece con l'apparecchio da noi ideato e costruito ([1]). Si scaldò in bagno ad olio alla pressione di 10 mm.

Si ottennero le seguenti frazioni:

	Punto ebollizione	Peso specifico	αd	Nd
1°	81°	0,84328	— 9°,32	1,4601
2°	87°-90°	0,84024	+ 1°,31	1,4635
3°	97°	0,83830	+ 13°,23	1,4661
4°	97°-100°	0,8388	— 16°.10	1,4658
5°	100°-02°	0,8387	+ 22°,79	1,4650
6°	102°-05°	0,8422	+ 22°,67	1,4624

Però che i costituenti non siano molto numerosi, lo dimostra lo ulteriore frazionamento, eseguito sulla frazione seconda (H = 1 cm).

([1]) Gazz. Chim. 41 (2) 415 (1911).

	Punto ebollizione	Peso specifico	αd	Nd
a	82°	0,8423	— 10,31	1,4591
b	87°-88°	0,8387	— 1,88	1,4612
c	sopra 88°	0,8368	+ 13,63	1,4635

Si può dedurre che i principali costituenti di questa porzione di essenza, e in linea generale, dell'essenza stessa, siano due: uno più volatile e più pesante, di potere rotatorio negativo, mentre il secondo, più leggero, bolle più alto ed ha un potere rotatorio positivo.

Composizione centesimale — Data la presenza di un composto carbonilico, ritenemmo inutile fare l'analisi elementare dell'essenza integrale. Questa invece fu fatta sopra le frazioni estreme.

La 1ª frazione ottenuta distillando nel vuoto, diede i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,1814.

CO_2 gr. 0,5760 pari a C gr. 0.1579
H_2O « 0,1956 » H 0,02173
C % 86.59
H » 11.97

La frazione è costituita quindi per la massima parte da *un idrocarburo* la cui formola è evidentemente: $C_{10}H_{16}$, dato cui corrispondono anche le costanti fisiche. L'analisi della 6ª frazione in cui si suppongono accumulati gli eteri e gli alcooli, dà invece;

Sostanza gr. 0,2878

CO_2 gr. 0,8814 pari a C 0,24038
H_2O » 0,3080 » H 0,03422
C % 83,52
H » 12,23.

In questa ultima parte sono accumulati i prodotti ossigenati.

Azione del cloruro di nitrosile. — Per identificare i terpeni che costituiscono l'essenza e che saranno studiati in seguito più partitamente, si tentò l'azione del cloruro di nitrosile. Il fatto che le frazioni hanno un basso indice di rifrazione, esclude che il costi-

tuente principale sia un terpene bivalente, del tipo del Limonene o del Fellandrene.

Seguendo il metodo indicato dal Wallach (Ann. 253, pag. 250) per la preparazione del nitroso-cloruro del Pinene, essendo questo il terpene che ritenevamo più probabile, in un miscuglio di 10 gr. di essenza (frazione 1ª), 10 gr. di acido acetico ed altrettante di nitrito etilico, abbiamo fatto gocciolare cmc. 3 di acido cloridrico acquoso al 33 %.

Si ottenne così un precipitato che, raccolto e seccato, pesava gr. 2,5. La seconda frazione rese molto meno in prodotto cristallino, di cui potemmo ottenere solo gr. 0,75 dalla stessa quantità di essenza. Nelle frazioni successive la resa va diminuendo ancora, tanto che poi nella quinta e nella sesta non si ha più separazione di prodotto cristallino solido.

Su queste due ultime frazioni abbiamo tentato l'azione del cloruro di nitrosile in soluzione alcoolica, con acido cloridrico pure alcoolico, come già usammo pel fellandrene nell'essenza di *Bupleurum fruticosum* [1].

Si ottiene così una piccola quantità di nitroso-cloruro solido, cristallino, la cui separazione si completa dopo l'aggiunta di soli pochi cmc. di acido cloridrico alcoolico.

Il nitroso cloruro delle prime frazioni si fece reagire colla piperidina, secondo le indicazioni del Wallach come pel nitroso-cloruro del Limonene (Ann-t. 252, pp. 114-15) allo scopo di avere un prodotto facilmente identificabile.

Gr. 1 di nitroso-cloruro della 1ª frazione si scaldano leggermente con gr. 1 di piperidina, e gr. 3 di alcool. Per raffreddamento, previa aggiunta di un poco di acqua, si separano dei bellissimi cristalli greggi che fondono a 114-115°, che si identificano per nitrolpiperide del pinene.

Con questo dato, a completamento degli altri, si può stabilire che il costituente principale della parte più volatile dell'essenza è il *pinene levogiro*. Il nitroso-cloruro dalla seconda frazione si comporta in modo perfettamente analogo.

Il nitroso-cloruro delle ultime due frazioni si decompone rapi-

[1] Acc. Lincei. Vol. XX, serie 5 2° sem. fasc. 4°, pag. 190. Gazzetta chimica 41 (2) 580 (1911).

damente, colorandosi in rosso-bruno, ed allora esala un odore che è identico a quello che si produce nella scomposizione del nitroso-cloruro del β-Fellandrene [1].

Facendo agire il cloruro di nitrosile sulle ultime frazioni (3ª e 4ª) col metodo sopra ricordato, per il fellandrene, ottenemmo da cmc. 30 di essenza circa 2 $^1/_2$ grammi di questo nitroso cloruro. Decomposto con acido acetico, si trasforma in olio, parzialmente combinabile con bisolfito di sodio. Dal composto che dà con questo, per decomposizione con carbonato sodico, si ottenne circa $^1/_2$ grammo di una sostanza oleosa, che sia dall'odore, sia dal punto di fusione del Semicarbazone che essa è capace di dare (pf. 198°) e da quello dell'aldazina (pf. 112°) riconoscemmo per la aldeide Δ 1-5 diidrocuminica, che ci dimostra, colla sua formazione, la presenza del β-fellandrene [2].

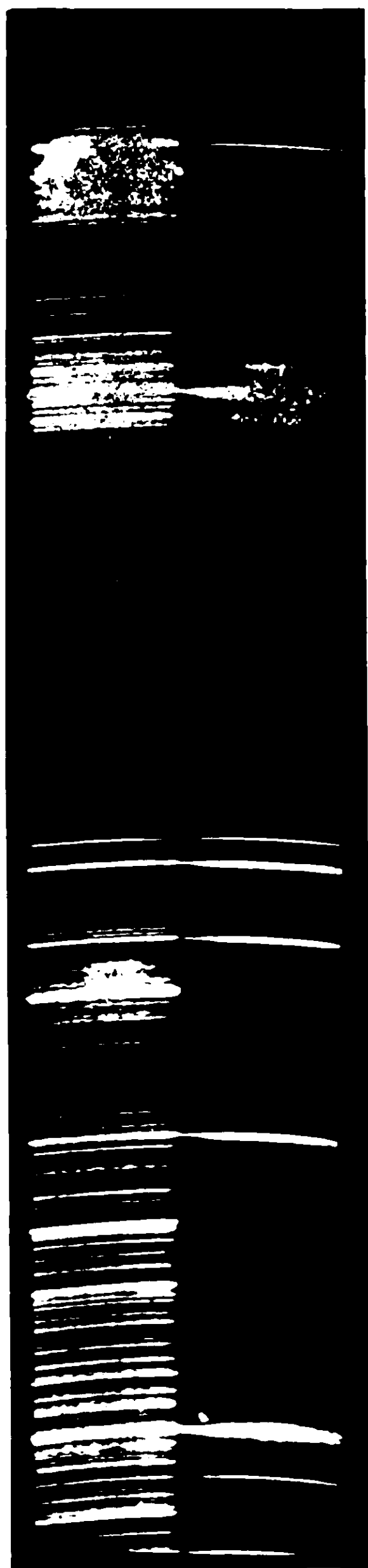
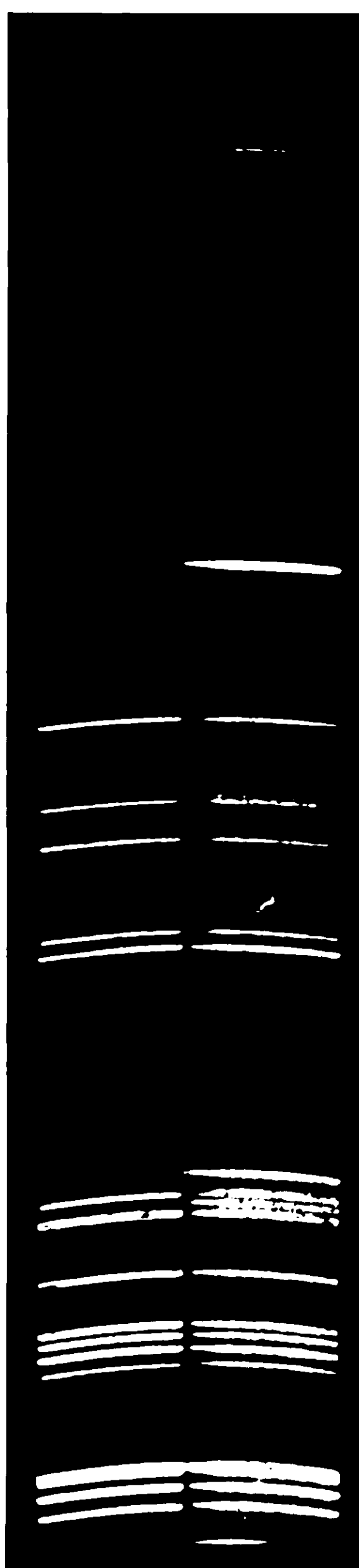
Resta così stabilito che i terpeni che costituiscono l'essenza da noi così studiata, sono: l-pinene, in prevalenza, e β. fellandrene.

Cagliari, Laboratorio di chimica generale della R. Università.

(1) Accad. Lincei, l. c.

(2) Acc. Lincei Vol. XX, serie 5., 2° sem. fasc. 7°, pag. 325. Gazz. Chim. 43 (1) 394 (1913).

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

Ricerche sui seleniti asimmetrici. Sui prodotti di addizione della piperidina cogli acidi selenioso e solforoso.

Nota II di L. MARINO e A. TONINELLI.

(Giunta il 30 gennaio 1913)

In una precedente Nota uno di noi [1] insieme con V. Squintani ha dimostrato che per azione dell'anidride seleniosa su una soluzione benzolica di piperidina in assenza di ogni traccia di acqua, si ottiene un nuovo composto $C_5H_{10}NHSeO_2$, che le esperienze fino allora eseguite facevano ritenere quale semplice prodotto di addizione.

Come in successive Note sarà riferito, esso si presta a molte trasformazioni, che ricollegano i nuovi prodotti ottenuti a quelli già noti per lo zolfo, onde ci è sembrato opportuno indagare innanzi tutto se non fosse il caso di considerare questa sostanza come un nuovo acido del selenio.

Facendo reagire l'anidride solforosa secca sull'ammoniaca gassosa perfettamente secca, Forchhammer [2] aveva notato la formazione di due composti, uno bianco e l'altro giallo, ma H. Rose [3] dimostrò che si origina solo la combinazione $NH_3 . SO_2$, la quale si trasforma nel prodotto bianco di Forchhammer quando non si ha cura di eliminare ogni minima traccia di umidità. In seguito Schumann [4] studiò di nuovo la stessa reazione, e potè preparare oltre alla combinazione di Rose $NH_3 . SO_2$ anche i composti $(NH_3)_2SO_2$, $(NH_3)_4(SO_2)_3$.

Michaelis e Storbeck [5] studiando l'azione dell'anidride solforosa sulle ammine alifatiche in presenza di etere avevano ottenuto composti del tipo $R.NH_2SO_2$, come Scumann stesso potè confermare. Essi ammisero per i loro prodotti formule di costituzione già precedentemente proposte da H. Schiff [6], il quale dopo le insostenibili considerazioni di Millon [7], ammetteva per la combinazione di Rose

[1] L. Marino e V. Squiutani, Rend. Acc. Lincei, XX, ser. 5. 666 (1911). Gazz. chim. ital., 42, pag. 419 (1912).
[2] Forchhammer, Compt. Rend., 4, 395.
[3] Rose Pogg. Ann. *33*, 235; *42*, 415; *61*, 394.
[4] Schumann, Z. f. anorg. Chem., 23, 43 (1899).
[5] Michaelis e Storbeck, Ann. d. Chem., 274. 192.
[6] Schiff, Lieb. Ann., 140. 126; ib., 102, 114.
[7] Millon, Ann. Chim. Phys., 69. 89.

la formula $HO.SO.NH_2$, introducendo il nome di acido tionamminico, ritenendo come tionamato di ammonio il composto $(NH_3)_2SO_2$. Michaelis e Storbeck benchè considerino i prodotti da loro ottenuti come derivati da quest'acido tionamminico, non escludono che per la combinazione $(NH_3)_2SO_2$ si possa tener conto di una formula di questo tipo $S(OH)_2<^{NH_2}_{NH_2}$, Schumann vorrebbe anzi una formula betainica $S=O$ con gruppo $N\begin{smallmatrix}H\\H\\H\end{smallmatrix}$ e O legati ad anello, senza giustificare però in qualche modo una tale struttura, e questo evidentemente, come egli stesso del resto fa rilevare, perchè nessun metodo chimico-fisico è applicabile, dato che le combinazioni anzidette nell'atto della soluzione in acqua o in altri solventi si scompongono in sali di ammonio di diversi acidi.

Da esperienze di orientamento eseguite, risultava invece che il nostro composto, analogo a quello per l'anidride solforosa ottenuto da Michaelis [1], si scioglieva in alcool senza apprezzabile decomposizione, per cui abbiamo istituito sui composti

$$C_5H_{10}NHSO_2 \quad e \quad C_5H_{10}NHSeO_2$$

esperienze comparative, sia allo scopo di determinare la loro natura sia perchè la conoscenza loro potrebbe chiarire la dissociazione di certi elettroliti anomali, il comportamento dei quali è ancora assai poco noto.

Determinate quindi le grandezze molecolari, si ricercò la conducibilità elettrica e si determinò la concentrazione dei ioni idrogeno nelle loro soluzioni.

Determinazione della grandezza molecolare. Fu impiegato come solvente l'alcool metilico anidro. Le determinazioni furono condotte seguendo il metodo ebullioscopico di Beckmann, ed usando la massima cautela onde evitare l'azione dell'umidità, nel dubbio che l'acqua producesse decomposizione. L'alcool metilico puro di Kahlbaum si distillava dopo averlo lasciato vari giorni su calce, e poi una seconda volta su ossido di bario, eliminando le prime e le ultime porzioni ed utilizzando soprattutto quelle porzioni che avevano un punto di ebollizione costante (p. e. 66,3). I calcoli furono eseguiti con la ben nota formula.

(1) Michaelis. Berl. Ber., 28. I 1015.

Data l'igroscopicità delle sostanze impiegate si trovò più conveniente fare una soluzione a titolo noto, usando le ordinarie precauzioni consigliate per le sostanze deliquescenti.

I risultati si trovano nella seguente tabella, e sono le medie di quattro determinazioni.

TABELLA I.

Grammi solvente	Sostanze impiegate	Quantità pesata in gr.	innalzam. punto ebollizione	Peso molecolare	
				calcolato	trovato
100	$C_5H_{10}NHSeO_2$	12,17	0,83	196,29	135
100	$C_5H_{10}NHSO_2$	3,708	0,22	159,15	151,6
100	SeO_2	3,447	0,27	111,2	114,9

Come si vede il composto di selenio e piperidina è con ogni probabilità parzialmente scisso, a differenza del corrispondente composto solforato, il quale presenta un peso molecolare semplice assai vicino al calcolato.

Le determinazioni crioscopiche eseguite sulle rispettive soluzioni acquose conducono a valore del peso molecolare che sono circa la metà del teorico. Difatti per $C_5H_{10}NHSeO_2$ (conc.=0,8892 %, Δ=0,16) si ha p. m.=105,6 (calc. 196,28); per $C_5H_{10}NHSO_2$ (conc.=0,7372 %, Δ=0,195) si ha p. m.=71,83 (calc. 149,10), ciò che proverebbe che i due composti in soluzione acquosa sono fortemente dissociati.

Determinazione della conducibilità specifica delle soluzioni di $C_5H_{10}NHSeO_2$ e $C_5H_{10}NHSO_2$. — Walden nel suo interessantissimo lavoro sugli elettroliti anomali, fa notare che le basi terziarie, chinolina, piridina, α-picolina sono in anidride solforosa liquida buoni elettroliti. Poichè queste basi non possono formare ossidrili, ritiene che la conducibilità elettrica non può ricondursi come nei casi ordinari alla presenza di questo fattore; ammetterebbe perciò le formazione di un sale formato dal solvente che funzionerebbe da acido, e dalla debole base terziaria. Questo sale avrebbe una forma non comune, e si scinderebbe in un modo finora non noto. Con chinolina in anidride solforosa liquida potrebbe originarsi, ad esempio, secondo Walden [1]:

[1] Walden, Z. f. phys. Chem., 43, 446 (1903).

$$\underset{\text{III}}{C_9H_7N} + SO_2 = \underset{\text{V}}{C_9H_7N} < \underset{\text{VI}}{S} \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$$

o più in generale

$$R \equiv N = SO_2 ;$$

questo composto potrebbe infine dissociarsi secondo lo schema:

$$R . N : SO_2 \rightarrow (RN'') + (SO_2)''.$$

Data l'analogia dei prodotti considerati abbiamo, per ora, determinato la conducibilità specifica in alcool metilico anidro. Come è noto dalle ricerche di Lincoln [1] la piperidina conduce pochissimo, e pochissimo conducono le soluzioni metilalcooliche di anidride solforosa e di anidridi seleniose, mentre i prodotti di addizione considerati conducono molto beue.

Il metodo di misura seguito fu quello di Kohlrausch con correnti alternate e telefono. La disposizione è quella data da Ostwald. Come cellula serviva una provetta contenente circa 30 cc., la quale poteva chiudersi con tappo su cui erano saldati i due elettrodi accuratamente platinati, distanti fra loro 11 mm. Si aveva cura di introdurre sempre resistenze tali da avere l'estinzione verso la metà del ponte. La capacità dell'apparecchio era determinata mediante una soluzione N/50 di cloruro potassico purissimo. La soluzione veniva fatta pesando la sostanza in un tubetto munito di tappo smerigliato e precedentemente tarato e poi ripesato. I calcoli sono eseguiti con la ben nota formula e i valori sono riportati nella seguente tabella:

TABELLA II.

Determinazione della conducibilità specifica: t° = 25°.

Sostanza	Concentrazione in grammimolec. per litro	Conducibilità specifica
SeO_2	0,2706	0,00006868
$C_5H_{10}NHSeO_2$	0,2517	0,006972
SO_2	0,8149	0,0001781
$C_5H_{10}NHSO_2$	0,2020	0,006303

(1) Journ. Phys. Chem., **3, 27 (1899)** e **3, 465 (1899)**.

Come si vede aumenta la conducibilità specifica notevolmente ciò che fa supporre la formazione di un sale elettroliticamente dissociato. Sulla natura dei ioni che si generano non possiamo pronunciarsi ancora, giacchè si sta studiando più da vicino questo interessante caso di dissociazione tanto più che sembra che l'alcool partecipi alla reazione. Certo si è che la maggiore conducibilità è dovuta alla presenza dell'azoto quaternario, e che tanto il selenio che lo zolfo esplicano la loro valenza massima.

Determinazione della concentrazione degli ioni idrogeno nelle soluzioni metilalcooliche e acquoso-alcooliche di $C_5H_{10}NHSeO_2$ e $C_5H_{10}NHSO_2$. — Stabilito che i composti considerati sono buoni elettroliti abbiamo voluto indagare se essi erano di natura acida. Si presta a questo scopo il metodo di Bredig. e Fraenkel [1] della saponificazione dell'etere diazoacetico. Per la preparazione delle soluzioni e per l'esecuzione dell'esperienze ci siamo attenuti a quanto consiglia il Fraenkel [2] nel suo lavoro. Il valore della costante K è dedotto dalla equazione $K = \frac{1}{0,4343 . t} . \log \frac{a}{a - x}$, dove a è la concentrazione iniziale dell'estere diazoacetico, misurato dalle quantità di azoto sviluppato alla fine della reazione, x è la quantità trasformata dell'estere per unità di volume, dopo t minuti, misurata parimenti dalla quantità di gas sviluppata dopo t minuti. Si esperimentò con soluzioni in alcool metilico anidro, e con miscuglio di alcool e acqua. Per assicurarci che non avveniva nelle condizioni dell'esperienza alcuna decomposizione con formazione di acido solforoso e selenioso, furon fatte determinazioni anche con soluzioni di SeO_2 e SO_2 nelle identiche condizioni. Si ebbero i risultati nelle seguenti tabelle:

(1) Bredig e Fraenkel, Z. f. Elektr., 11, 525 (1905).
(2) Fraenkel, Z. f. phys. Chem. 60, 208 (1907).

Tabella III.

Concentrazione dei ioni idrogeno in una soluzione di SeO_2. Solvente alcool metilico anidro: $t^0=25$; $a=14,5$ cc.,

Concentrazione (grammimolec. per litro)	tempo in minuti	$a-x$	$K=\frac{1}{0,4343t}\log\frac{a}{a-x}$	$C_{H^{\cdot}}=\frac{K}{88.5}$
0,2498	60	11,8	0,003434	$9,023,10^{-5}$
	120	9,4	0,003522	
	270	5,9	0,003330	
	330	4,4	0,003613	

Tabella IV.

Concentrazione dei ioni idrogeno in una soluzione di SeO_2. Solvente: alcool e acqua 1:1; $t^0=25$; $a=21,4$; $t=54$ minuti.

Concentr. (grammimol. per litro)	tempo in minuti	$a-x$	$K=\frac{1}{0,4343t}\log\frac{a}{a-x}$	$C_{H^{\cdot}}=\frac{K}{38,5}$
0,1253	8	9,3	0,1041	0,002839
	12	5,8	0,1088	
	16	3,5	0,1131	
	20	2,3	0,1115	

Tabella V.

Concentrazione dei ioni idrogeno in una soluzione di SO_2. Solvente alcool-metilico anidro: $t^0=25$; $a=19,3$; $t=63$ minuti.

Concentrazione (grammimolec. per litro)	tempo in minuti	$a-x$	$K=\frac{1}{0,4343t}\log\frac{a}{a-x}$	$C_{H^{\cdot}}=\frac{K}{38,5}$
0,8149	8	11,6	0,06364	0,001733
	12	8,7	0,06639	
	15	7	0,06760	
	20	5	0,06753	
	23	4	0,06842	

TABELLA VI.

Concentrazione dei ioni idrogeno nelle soluzioni di $C_5H_{10}NHSeO_2$ e $C_5H_{10}NHSO_2$: $t^0 = 25^0$.

Sostanza	Solvente	Concentraz. (grammimol. per litro)	Tempo in ore	Gas svolto
$C_5H_{10}NHSeO_2$	alcool metilic. anidro	0,1348	40	0,3
$C_5H_{10}NHSeO_2$	alcool e acqua 1 : 1	0,1178	45	0,2
$C_5H_{10}NHSO_2$	alcool metilic. anidro	0,2020	50	0,0
$C_5H_{10}NHSO_2$	alcool e acqua 1 : 1	0,1010	45	2

Come si vede, mentre tanto SeO_2 che SO_2 mostrano di reagire con alcool dando l'acido metilselenioso e metilsolforoso, al contrario i due prodotti di addizione si sciolgono in alcool e in alcool e acqua senza decomposizione.

In acqua sola non si ha subito per i due composti alcuna dissociazione. Col tempo intervengono, specie per $C_5H_{10}NH.SO_2$, fenomeni di idrolisi e allora aumenta il valore della costante K come risulta dalla

TABELLA VII.

Concentrazione dei ioni idrogeno nelle soluzioni acquose di $C_5H_{10}NHSeO_2$ e $C_5H_{10}NHSO_2$.

Concentrazione	Tempo in minuti	$a-x$	$K = \frac{1}{0,4343t} \log \frac{a}{a-x}$	$C_{H'} = \frac{K}{38,5}$
0,04399	244	14,6	$1,751.10^{-4}$	$4,548.10^{-6}$
($C_5H_{10}NHSeO_2$)	344	14,4	$1,781.10^{-4}$	$4,734.10^{-6}$
$a = 15,31$ $t^0 = 26^0$	1480	11,5	$1.908.10^{-4}$	$4,956.10^{-6}$
0,03890	55	12,4	$1,094.10^{-3}$	$2,777.10^{-5}$
($C_5H_{10}NHSO_2$)	202	9,7	$1,514.10^{-3}$	$3,932.10^{-5}$
$a = 13,2$	302	7,2	$1,995.10^{-3}$	$5,182.10^{-5}$
$t^0 = 26^0$	453	4,5	$2,341.10^{-3}$	$6,080.10^{-5}$

Non può quindi ammettersi un cambiamento di posizione dell'idrogeno immico per dare un acido analogo all'acido amido solfinico, giacchè quand'anche l'assenza dei ioni idrogeno si volesse attribuire alla compartecipazione di una molecola di alcool, il sale ottenuto, di struttura probabilmente asimmetrica, starebbe sempre a provare la natura additiva del composto considerato.

È verosimile che ciò accada anche per l'acido tionamminico o amidosolfinico.

Proseguiremo lo studio della dissociazione e delle relazioni ricordate in questa nota.

Pisa — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Ricerche sulla preparazione tecnica della Barite.
Nota I di L MARINO.

(Giunta il 30 gennaio 1913)

Con le presenti ricerche mi sono proposto di sottoporre ad uno studio sistematico il problema della preparazione della barite. Questa indagine dovrebbe condurre all' attuazione di un nuovo processo atto a fornire barite ad un prezzo inferiore a quello di costo ordinario, allo scopo di rendere possibile la baritazione dei melassi.

Com' è noto il processo della dezuccherazione di questi, mediante aggiunta di barite, è stato in Italia abbandonato dopochè la Finanza nel luglio 1903, abolendo la tassazione in base al volume e densità dei sughi defecati, gravò della tassa di fabbricazione, già molto elevata, tutto lo zucchero realmente ricavato per cui la notevole quantità di melasso fu più convenientemente utilizzata trasformandola in alcool. Da qualche tempo però si fa nuovamente sentire il bisogno di riprendere la dezuccherazione dei melassi, ma il costo della barite è ancora troppo elevato perchè il prezzo dello zucchero ricavato possa coprire tutte le spese di lavorazione. Le cause di questo ritorno alla dezuccherazione di un tal prodotto sono da ricercarsi, come di recente faceva osservare anche il prof. Garelli nella sua interessantissima comunicazione sopra « L' industria dello zucchero in Italia e la dezuccherazione dei melassi con la barite » te-

nuta a Torino in occasione del 2° Congresso Nazionale di chimica applicata, nelle facilitazioni accordate dalla Finanza negli anni scorsi alla distillazione dei vini e secondi prodotti con l' intendimento di alleviare in qualche modo la crisi vinicola, la qual cosa condusse al deprezzamento dei melassi quale materia prima per la produzione dell' alcool.

La questione quindi della barite a miglior mercato è di importanza pratica ed io ne ho ripreso lo studio per aver fatto in altro campo dei miei lavori alcune osservazioni che mi sembra possano cooperare a risolvere il problema suesposto.

Le ricerche intraprese secondo il mio piano di lavoro riguardano le quattro questioni seguenti:

I. Trovare quali sono le condizioni migliori per passare con un processo pratico del solfato al solfuro di bario.

II. Costruire un tipo di forno adatto per realizzare il maggior rendimento nelle condizioni precedentemente trovate.

III. Scelta del metodo migliore per passare dal solfuro alla barite idrata.

IV. Rigenerazione della barite caustica dal carbonato, capo morto della dezuccherazione dei melassi.

Molti sono i processi suggeriti e discussi per la preparazione industriale del solfuro di bario, pochi però sono quelli che l'industria ha accettati ed anche in tali casi il rendimento finale lascia ancora a desiderare. Dopo un accurato esame dei precedenti lavori, specie per quanto riguarda la trasformazione del solfato a solfuro, ho potuto osservare che molti inconvenienti lamentati dai tecnici verrebbero eliminati ove si cambiasse completamente il sistema di riduzione.

Si raggiungerebbe così un doppio scopo: impedire l' agglutinarsi della sostanza ed in taluni punti del forno la fusione della massa, ciò che come è noto, intralcia la semplicità delle operazioni successive e accresce le spese di lavorazione; abbassare notevolmente la temperatura di riduzione ciò che evita il deterioramento del materiale e innalza il rendimento finale.

Le esperienze preliminari a questo scopo eseguite hanno mostrato che la riduzione si effettua nel modo migliore, quando si fanno agire sul solfato di bario, gas riducenti, quali, idrogeno, ossido di carbonio, metano, gas d' acqua, gas d' aria, gas misto ecc. e

le ulteriori ricerche confermarono tanto questi primi risultati che è stato richiesto in Italia e all'estero su questo nuovo processo il relativo brevetto.

La riduzione si compie per quella stessa temperatura per la quale i diversi gas reagiscono con l'ossigeno, soltanto che cambia naturalmente la loro velocità di reazione. Anche qui, come nel caso per es. del gas tonante, si ha che la quantità del prodotto di combustione formato è dipendente dal tempo e la curva che dà la velocità di reazione in funzione della temperatura s' inizia per la temperatura corrispondente al punto di accensione del miscuglio di gas e ossigeno. In altre parole la temperatura di accensione del miscuglio corrisponde quasi perfettamente alla temperatura di riduzione dei solfati alcalino terrosi. Dico quasi perfettamente perchè come mostrano i dati sperimentali le differenze possono benissimo dipendere dalle difficoltà che si incontrano [1] nelle determinazioni poste a confronto, e dalla esattezza del metodo impiegato per la deduzione della temperatura massima raggiunta nell'atto dell'accensione. Difatti i valori ottenuti da V. Meyer sono per il gas tornante più alti di quelli ottenuti da Mallard e Le Chatelier, mentre per gli altri gas la concordanza è maggiore (per l'ossido di carbonio ad es. 636°-715°, per il metano 656°-678°, per il gas illuminante 647°-640°) sebbene le condizioni sperimentali fossero differenti, operando Le Chatelier in vaso chiuso.

Nella seguente tabella sono posti a confronto i valori ottenuti da *Mallard* e *Le Chatelier* per le temperature di accensione di diversi miscugli gassosi con le temperature di riduzione osservate da me per i solfati alcalino terrosi in presenza di gas riducenti.

[1] Confronta: V. Meyer e A. Münch: Berl. Berichte 26, pag. 2421: V. Meyer e A. Krause: Lieb. Ann. 264,85. V. Meyer e P. Askenasy: Lieb. Ann. 249,19.

Miscuglio gassoso	Temp. di infiammabilità (Mallard - Le Chatelier)	Gas + Solfato alcalino-terroso	Temp. di riduz. (Marino)
$H_2 + {}^1/_2 (O_2)$	555°	H_2 (secco) + $BaSO_4$	525°
$H_2 + {}^1/_2 (O_2) + N$	555°	$H_2 + SrSO_4$	535°
$H_2 + {}^1/_2 (O_2) + H_2$	555°		
$H_2 + {}^1/_2 (O_2) + O_2$	530°	$H_2 + CaSO_4$	550°
$H_2 + {}^1/_2 (O_2) + CO_2$	580°		
—	—	—	—
$CH_4 + 2O_2 + O_2$	650°	$CH_4 + BaSO_4$	675°
$CH_4 + 2O_2 + N_2$	650°	$CH_4 + SrSO_4$	685°
$CH_4 + 2O_2 + CH_4$	650°	$CH_4 + CaSO_4$	700°
—	—	—	—
$CO + {}^1/_2 O_2$	655°	$CO + BaSO_4$	640°
$CO + {}^1/_2 (O_2) + N_2$	655°	$CO + SrSO_4$	660°
$CO + {}^1/_2 (O_2) + CO$	655°	$CO + CaSO_4$	670°
$CO + {}^1/_2 (O_2) + O_2$	655°	—	—
$CO + {}^1/_2 (O_2) + CO_2$	700°	$H_2 + CH_4 + BaSO_4$	525°
		$H_2 + CH_4 + SrSO_4$	557°
		$H_2 + CH_4 + CaSO_4$	562°

Sebbene i valori riportati nell' ultima tabella non siano definitivi giacchè, dato lo scopo delle mie esperienze, non si è potuto tener conto di molti fattori i quali possono influenzare la comparsa del gas che svela l' inizio della reazione, ad es.: la velocità della corrente gassosa, la formazione dell' acqua, l' influenza catalitica del metallo ecc. nondimeno fan vedere chiaramente come una relazione esista fra la temperatura di accensione dei differenti gas con ossigeno e la temperatura di riduzione. Sul valore dei rapporti esistenti fra queste due grandezze ritornerò in un altro lavoro, quando saranno ultimate le esperienze che sono in corso; tanto più che teoricamente una temperatura di accensione non è nettamente determinata, dipendendo essa da fattori di equilibrio, in funzione della temperatura e della pressione. (1) Il processo di riduzione do-

(1) Van 't Hoff — Vorlesungen über theor. und phys. Chem., II Aufl., I. 245.

vrebbe avvenire come nel caso degli ossidi metallici, e poichè, specie pel solfato di bario ad es., non si hanno affatto prodotti intermedi, all' infuori di traccie di idrogeno solforato, sembrerebbe che, alla temperatura per la quale incomincia la formazione di acqua, possa ammettersi un principio di dissociazione secondo lo schema:

$$BaSO_4 = BaS + 2\,O_2,$$

onde, per la reazione fra gas riducente e ossigeno, si giungerebbe alla trasformazione completa del solfato a solfuro.

Come nel caso degli ossidi si avrebbe allora

$$BaS + 2O_2 = BaSO_4 + A$$

dove A esprimerebbe la grandezza dell' affinità fra solfuro e ossigeno e sarebbe misurata dalla variazione dell' energia libera che accompagna la trasformazione. E, se K indica la costante di equilibrio, sarà misurato il valore di A da

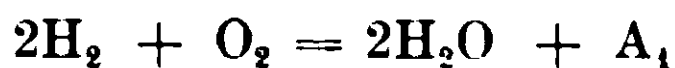
$$A = RT \ln k$$

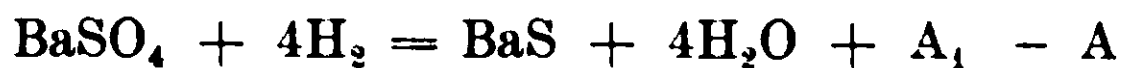
Nel caso inverso in cui avverrebbe la dissociazione in solfuro e ossigeno dovrebbe essere

$$BaSO_4 = BaS + 2\,O_2 - A$$

dove A si otterrebbe come sopra dalla costante di dissociazione. Siccome poi si formerebbe soltanto un gas nella decomposizione, la costante di dissociazione sarebbe eguale alla tensione di dissociazione, la quale evidentemente varia con la temperatura.

Dovendo formarsi acqua per l'azione riduttrice del gas impiegato si avrà ad es. per l' idrogeno

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + A_1$$

e la riduzione comincerebbe tostochè A_1 è $>$A corrispondentemente ail' equazione:

$$BaSO_4 + 4H_2 = BaS + 4H_2O + A_1 - A$$

Evidentemente la tensione di dissociazione del solfato ha un valore minimo fino ad una certa temperatura o, ciò che è lo stesso, la sua resistenza chimica è assai grande e quindi l'azione di riduzione deve fino a questa stessa temperatura essere praticamente eguale a zero. Solo a partire da una certa temperatura la velocità di reazione darà un valore misurabile, e questo valore coincide quasi, come si è detto, con la temperatura di accensione dei gas impiegati.

Quale sia l' importanza tecnica di questa correlazione risulta

evidente quando si considera che avvenendo la riduzione per quella stessa temperatura in cui avverrebbe la accensione, molte delle sostanze catalitiche le quali abbassano il punto di infiammabilità delle miscele gassose abbassano anche la temperatura di riduzione e questo dà un vantaggio economico non indifferente sia per il minor consumo dell' energia spesa nel riscaldamento, sia perchè diminuisce le spese relative alla ulteriore lavorazione del solfuro stesso.

Esperimentando con i differenti gas potei constatare che i risultati migliori si hanno con gas all' acqua e con gas illuminante, giacchè la massa vien ridotta fra 525° e 540°. Il primo è poi da preferirsi per il suo minor prezzo, specie che senza presentare inconveniente di sorta permette di operare in modo completo la riduzione come se si trattasse di idrogeno solo. Meno adatto è l' uso del gas povero sia perchè la temperatura di riduzione in questo caso è più alta, sia perchè la massa dell' azoto trasporta con sè una considerevole quantità di calore.

Però oltre al gas all' acqua da me consigliato si può con vantaggio impiegare uno qualunque dei gas riducenti suindicati, qualora essi provengano o da una sorgente naturale o da altra lavorazione, quale prodotto secondario.

Allo scopo di vedere se il metodo proposto può avere pratica applicazione basta porre a confronto il prezzo di costo per una tonnellata di solfuro baritico ridotto con il metodo al carbone e il prezzo di costo di una tonnellata dello stesso prodotto ottenuto mediante l' azione riducente del gas all' acqua per la temperatura di 600-625.°

La quantità di carbone necessario alla riduzione fu calcolata in kg. 250 per ciascuna tonnellata di solfato baritico e quello necessario a mantenere il forno intorno a 1000° durante la trasformazione raggiunge i 1000 kg. con una spesa complessiva di L. 37.20; ma questo valore minimo potrebbe essere anche di molto sorpassato con alcuni tipi di forni, nel qual caso il prezzo unitario della riduzione a carbone è ancora maggiore. L' importo del gas necessario alla riduzione è calcolato ritenendo come valore medio del gas all' acqua quello di L. 0.03 a m^3, ma quando l' impianto fosse fatto per una maggiore produzione il prezzo potrebbe essere anche minore, tanto più che qui non occorre alcuna purificazione della miscela gassosa adoperata.

Costo di una tonnellata di solfuro di bario ottenuto per riduzione del solfato con gas all'acqua.

Solfato di bario macinato a L. 35.00 per tonnellata .	L.	35,00
Gas all'acqua necessario per la riduzione di una tonnellata di solfato di bario m³ 440 (teor. 380 m³) a L. 0.03.	»	14,00
Gas d'acqua impiegato come combustibile per iniziare la reazione e mantenere la massa alla temperatura di riduzione	»	4,95
Totale	L.	53,95

— Costo di una tonnellata di solfuro di bario ottenuto per riduzione del solfato mediante carbone.

Solfato di bario macinato a L. 35.00 per tonnellata .	L.	35,00
Carbone per la riduzione e per il riscaldamento a 1000° kg. 1250 a 30 lire per t.	»	37,20
Totale	L.	72,20
	—	53,95
Differenza	L.	18,25

Se la differenza soltanto nel combustibile viene ad essere di circa 18 lire per tonnellata, è evidente che i vantaggi debbono in definitiva essere assai più rilevanti dal momento che minore è il tempo necessario per la riduzione, minore è la spesa di mano d'opera richiesta e molto più completa è la reazione che in tali condizioni si compie.

Pisa — Istituto di Chimica generale della R. Università - Novembre 1912.

Ricerche sulla preparazione tecnica della barite. Riduzione dei solfati alcalino-terrosi con differenti gas

Nota II di L. MARINO e di D. DANESI.

(Giunta il 3 gennaio 1913)

In una precedente nota, uno di noi ha fatto rilevare che molto vantaggiosamente si può operare la riduzione del solfato di bario impiegando sostanze gassose, quali l'idrogeno, il metano, l'ossido di carbonio, il gas illuminante. Oltre a ciò per il prezzo relativamente basso e per la rapidità con cui la reazione si compie, si consigliava di preferire il gas all'acqua, mostrando che un tal processo permetteva di ottenere una economia, nei soli rapporti del combustibile, di 18-19 lire per tonnellata. Volendo ora precisare meglio in quel modo questa riduzione si compie e stabilire per quale temperatura la trasformazione s'inizia nei differenti casi abbiamo studiato l'azione dei differenti gas su tutto il gruppo dei solfati alcalino-terrosi, e riportiamo qui i risultati ottenuti.

La riduzione dei solfati alcalino-terrosi mediante sostanze gassose non fu mai, per quanto a noi consta, impiegata su vasta scala. Si passa sempre dal solfato al solfuro per azione del carbone o di sostanze che carbonizzandosi ne facilitano la trasformazione. Cobley e Poyntner [1] riducono ad es.: il solfato di bario con olio di creosoto (Kreosotöl) parte pesante del distillato del catrame e il miscuglio scaldano per temperatura discretamente alta.

Lelong-Burat [2] in un brevetto preso in Francia per la preparazione di barite e stronziana, riduce il solfato di bario finamente polverizzato scaldandolo forte con polvere di carbone di legno o con carbone fossile fino, a cui si è aggiunto il 35 % di limatura di ferro.

W. A. Lyttle [3] in un brevetto inglese sulla lavorazione del solfato di bario consiglia di arroventare il solfato di bario con carbone ferro, e ossido di ferro.

Wallace e Claus [4] nel loro brevetto (E. P.) inglese in cui sug

(1) Berl. Ber. 1874, 542 — Bull. soc. chim. XXII (1874) 264.
(2) Bull. soc. chim. XXII, 234.
(3) Chem. News, 33, pag. 202.
(4) Berl. Ber. 1878. pag. 1973 — Dingl. Journ 229. pag. 199.

geriscono un nuovo metodo, per avere sali di barite scaldano il solfato di bario con carbone e la soluzione acquosa del solfuro, decompogono poi con anidride solforosa per avere tiosolfato.

A. Rose [1] per preparare barite dal solfuro, propone di ridurre il solfato arroventandolo con carbone,

Secondo B. Lach [2] si può ottenere la decomposizione completa per mezzo di acido cloridrico gassoso su un miscuglio rovente di solfato di bario e carbone, per cui si forma cloruro di bario e idrogeno solforato.

Maumené [3] scompone il solfato di bario con ossido di ferro a 1000°—1200° per cui si sviluppa anidride solforosa e ossigeno. Siccome il prodotto che rimane ($Fe_2O_3.BaO$) non cede BaO con acqua vien ridotto prima con idrogeno per separare poi il ferro metallico dall'ossido di bario.

Ziomczynski e Richmann [4] per preparare il bianco fisso e avere barite e stronziana operano la riduzione con carbone.

Lieber [5] opera la riduzione scaldando il solfato di bario finamente macinato ed intimamente mescolato con un equivalente di cloruro di calcio, 4 equivalenti di carbone e 0,5 equivalenti di limatura di ferro in un forno a fiamma o meglio facendolo fondere in un forno rotativo.

W. Riekes in Anklam e C. O. Nordmann in Treben [6] raccomandano di eseguire la decomposizione della consueta miscela in un forno speciale e accelerano il processo con una corrente di vapore.

Wackenroder [7] mescola il solfato di bario finamente polverizzato nei rapporti noti con polvere di carbone fossile e lo arroventa fuori il contatto dell'aria.

E. W. Hoptius [8] prepara un miscuglio di barite idrata con 10 % di solfidrato di bario, allo scopo di dezuccherare i melassi, mescolando il solfato di bario intimamente con la quantitá di carbone ed aiutando la riduzione con una fiamma ottenuta con gas d'acqua.

(1) D. R. P. n. 9828.
(2) D. R. P. n. 19188.
(3) D. R. P. n. 17385.
(4) D. R. P. n. 19073.
(5) D. R. P. n. 22364.
(6) D. R. P. n. 26376.
(7) D. R. P. n. 28065, n. 41154. n. 49013.
(8) D. R. P. n. 10831.

Sulla scomposizione del solfato baritico con sostanze gassose H. Wurtz ([1]) occupandosi della preparazione dei sali di bario puri rileva che si può con vantaggio eseguire il processo di Gibbs per la preparazione del solfuro, facendo passare sulla massa una corrente di gas illuminante

Molto tempo dopo in un brevetto « su alcuni miglioramenti da introdursi nella fabbricazione del perossido di bario e dell'acqua ossigenata » T. Brochocki ([2]) parla incidentalmente della possibilità di utilizzare l'idrogeno solforato che si svolge dalla decomposizione del solfuro per ridurre nuove quantità di solfato di bario. Egli però intende evidentemente di distruggere l'idrogeno solforato della reazione giacchè propone di impastare il solfato di bario con carbone e catrame per formare delle mattonelle le quali vengono scaldate nel forno. Il gas che si svolge formato da anidride carbonica e da ossido di carbonio si fa arrivare in un gassometro per essere impiegato nell'ulteriore lavorazione. Il solfuro di bario ottenuto lo scioglie in acqua, filtra la soluzione, precipita con una corrente di anidride carbonica il carbonato, che poi trasforma in perossido, e l'idrogeno solforato svoltosi nella reazione si può ossidare con aria ovvero adoprare per la riduzione di altro solfato di bario.

Più recentemente Bladley ([3]) e C. B. Jacobs preparano l'ossido e il solfuro di bario scaldando in forno elettrico, un miscuglio intimo di 137 p. di solfato di bario naturale e 7-12 p. di carbone in modo che questo comincia a ridurre il solfato a solfuro secondo l'equazione.

$$4BaSO_4 + 4C = BaS + BaSO_4 + 4CO .$$

Per l'alta temperatura del forno elettrico il solfuro di bario reagisce sul solfato in eccesso dando ossido di bario e anidride solforosa. Avvenendo però le due reazioni una in presenza dell'altra non si può trasformare in ossido più dei 60 $^0/_0$ giacchè il resto passa a solfuro.

Decorre cioè la reazione fra carbone e solfato di bario più rapidamente della scomposizione del solfato mediante il solfuro, co-

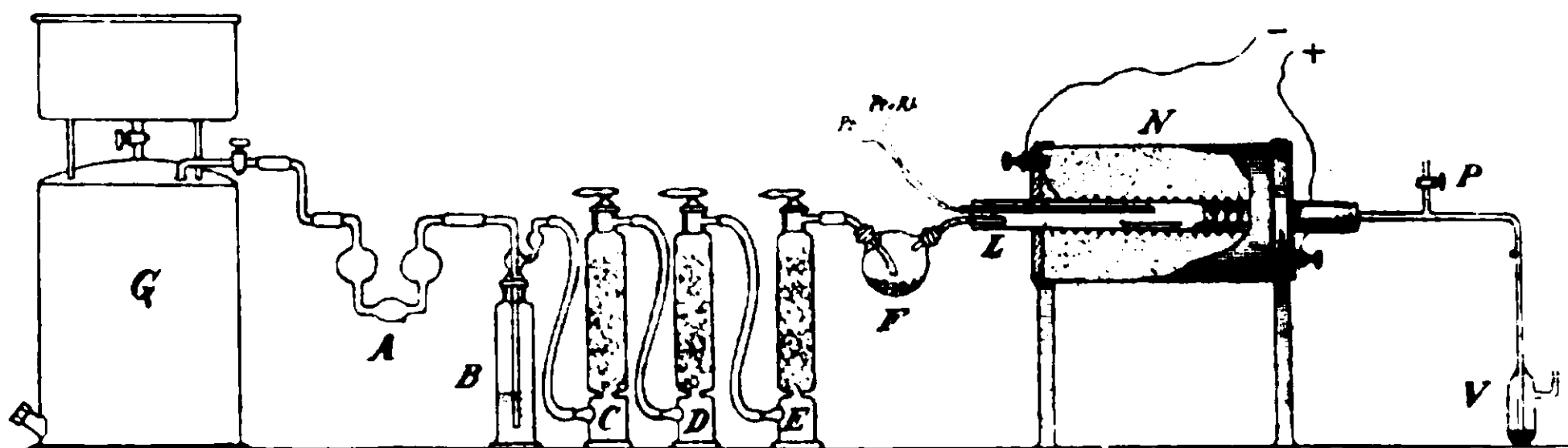
([1]) New-Jork Journ. of Pharm. — June 1852: Chem. Gaz. 1852. 268, Pharm. J. Trans. XII, 77 — Dingl. pol. J. CXV, 275 — J. B. f. Chem. 1852.
([2]) Chem. Soc. Ind. I. 11, 707 (Engl. Patent) — J. B. f. Chem. 1892.
([3]) D. R. P. n. 111667.

sicchè viene a mancare l'eccesso di solfato, che sarebbe necessario per la riduzione in ossido.

Schulz [1] per avere barite riduce il solfato di bario con solfuro di ferro e il prodotto ottenuto finamente polverizzato e scaldato di nuovo con carbone a 10 % in un forno elettrico fino a che non si raggiunge la temperatura necessaria alla reazione.

Da questi cenni risulta dunque che la riduzione dai solfati alcalino-terrosi con sostanze gassose non è stata tecnicamente trattata, e le ricerche nostre mirano oltre agli scopi già accennati, a mettere in evidenza le eventuali difficoltà che potrebbero presentarsi nell'applicazione pratica del metodo da uno di noi [2] consigliato.

L'apparecchio di riduzione e l'inizio della reazione.

Per stabilire la temperatura per la quale la riduzione incomincia impiegavamo l'apparecchio qui descritto, il cui funzionamento si comprende facilmente osservando l'unito schema.

Un tubo di porcellana porta la navicella anch'essa di porcellana, con la sostanza che deve essere ridotta.

Il riscaldamento si produce facendo passare attraverso ad un filo di platino di 0,35 mm. che avvolge il tubo, una corrente di adeguata intensità, e impedendo la dispersione di calore mediante un grosso rivestimento di ossido di magnesio.

Il tubo L è chiuso da una parte con un tappo a due fori nell'uno dei quali possa un tubicino di porcellana chiuso ad una estremità per la coppia Pt — Pt - Rh che è collegata con un pirometro Le Chatelier, nell'altro un tubo a squadra che porta la corrente gassosa proveniente da un gassometro G.

(1) D. R. P. n. 177613.
(2) L. .

Il gas, ottenuto nel modo indicato per i singoli casi, è convenientemente purificato e seccato e dalla camera di riduzione può sfuggire per P o per V. In P vi è un rubinetto di vetro che a seconda che è aperto o chiuso lascia o no passare l'eccesso di gas dalla valvola a mercurio. V. Questa può collegarsi con gli apparecchi di assorbimento.

Per stabilire più esattamente che fosse possibile la temperatura per la quale s'inizia la riduzione, procedevamo nel modo seguente: Scacciata l'aria dall'apparecchio si riscaldava il forno a circa 400°, lasciando uscire la corrente gassosa attraverso il rubinetto P, per cui rimaneva chiusa la valvola V. All'estremità interna del tubo era fissata una cartina bagnata di acetato di piombo con la quale era possibile osservare quando appariva il primo cambiamento di colore. Se si considera come avvenuto il cambiamento al primo apparire del velo argenteo l'errore che si può commettere è di $\pm$ 3°. Non si può prendere come inizio della cominciata reazione la comparsa di acqua, perchè essa si avverte solo quando una certa quantità di essa s'è già formata.

Nè si può ricorrere al cambiamento di colore del solfato di cobalto anidro come fece Glaser [1] per la riduzione degli ossidi metallici, perchè la presenza dell'idrogeno solforato annerisce superficialmente il cristallo indicatore, per cui le prime traccie di acqua non sono più avvertibili. Del resto la comparsa dell'idrogeno solforato proveniente dall'azione dell'acqua sul solfuro, secondo l'equazione

$$MeS + H_2O = H_2S + MeO$$

è indicatore altrettanto sensibile e basta per svelare le variazioni prodotte nell'interno della massa per effetto della corrente gassosa.

Nei casi in cui la formazione di idrogeno solforato non compare se non quando comincia la decomposizione del solfuro si ritiene iniziata la reazione, allorchè nel gas proveniente dalla camera di riduzione si riscontra la presenza dell'anidride carbonica svelabile all'opalescenza prodotta nella soluzione di barite. Furono così determinate le temperature per la riduzione col metano e ossido di carbonio. Per il gas all'acqua serve da indicatore l'idrogeno solforato come nel caso dell'idrogeno solo. Per seguire quantitativamente la ri-

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. 36 pag. 6 (1903).

duzione una determinata quantità di sostanza era riscaldata per la temperatura conveniente e dopo un certo numero di ore si determinava la perdita di peso subita nel caso in cui l'analisi aveva mostrato che il prodotto ultimo era dato da solo solfuro, come nel caso del solfato di bario, altrimenti si determinava con soluzione di J $^{N}/_{10}$ il solfuro realmente formatosi.

In quest'ultimo caso la determinazione era fatta seguendo il metodo proposto da Feld (1) per la determinazione dei solfuri in presenza di tiosolfati, solfiti e solfati.

Riduzione dei solfati di Bario, Calcio e Stronzio mediante sostanze gassose.

Sulla riduzione dei solfati alcalino-terrosi poche ed incerte notizie si hanno, benchè da lungo tempo sia noto che essi si trasformano in solfuro,

Förster (2) ha trovato per primo che l'idrogeno riduce a solfuro il solfato di bario. Schumann (3) potè in seguito confermare questo risultato e dimostrare che la riduzione è quantitativa, mentre per il solfato di stronzio si ottiene circa $^{1}/_{3}$ di ossido di stronzio. Dati più numerosi troviamo per la riduzione del solfato di calcio, Nel trattato di Regnault è già notato che il solfato di calcio in corrente di idrogeno può trasformarsi a solfuro. Leplay e Laurent, Stammer (4) mostrarono che il solfato di calcio con carbone o con ossido di carbonio passa a solfuro, come in solfuro si trasforma secondo Unger (5) per azione dell'idrogeno umido o del gas all'acqua. Schumann (3) determinò il rapporto fra solfuro e ossido e trovò che si forma circa $^{1}/_{7}$ di ossido di calcio. Le esperienze nostre mostrano che questa quantità di calce dipende dall'azione dell'acqua ad elevata temperatura (pari a di rosso chiaro). Infatti noi non otteniamo nè acido solforoso nè zolfo e solo riscontriamo piccole quantità di idrogeno solforato, di tiosolfato e di ossido. La reazione quindi di decomposizione da lui ammessa ($CaS + H_2O = CaO + H_2S$) vale solo per temperature elevate.

(1) Feld, Classen-Ausgwählte Methoden, li Bd. pag. 268.
(2) Pogg. Ann. 133, 110, 242.
(3) Lieb. Ann. 187 (1877) 30 t.
(4) Pogg. Ann. 82 (1851) 185.
(5) l. c.

Riduzione del solfato di bario con idrogeno. — Operando la riduzione nel modo anzidetto su gr, 1,0170, si trovò che la prima traccia di idrogeno solforato compare a 525°, e si nota la formazione di acqua a 610°.

Dopo tre ore di riscaldamento a 610° cessa lo sviluppo di acqua, ma non è ancora completo giacchè a 650° si nota ancora una piccola condensazione di vapore. Prolungando il riscaldamento e facendo ruotare la massa si ha in minor tempo una scomposizione completa. Si ebbe infatti g. 0,766 di Ba S, ossia il solfato di bario rimasto inalterato corrisponde a 3,8 %.

Riduzione del solfato di stronzio con idrogeno. — Si operò su gr. 0,6846 di sostanza. Appare la presenza dell'idrogeno solforato per 535° e quella dell'acqua per 610°. La reazione è completa dopo due ore di riscaldamento a 700°. Si ebbero infatti gr. 0,4475 di SrS (calcolato gr. 0,4461). Si hanno traccie di idrogeno solforato proveniente forse dall'azione del vapor d'acqua presente sul solfuro per la reazione su indicata.

Riduzione del solfato di Calcio. = Gr. 0,4463 di solfato anidro furono scaldati nel modo solito. Si notò la comparsa dell'idrogeno solforato per 550°: dopo due ore di riscaldamento la reazione è completa. Nel residuo si ha piccole quantità di calce, tracce di tiosolfato ed in prevalenza solfuro. L'analisi ha dato i seguenti risultati:

Ca O	=	3,9 %
$Ca\ S_2\ O_3$	=	2,1 »
Ca S	=	93,2 »

Ossia la quantità di ossido di calcio, è molto minore di quella che risulterebbe dall'esperienza di Schumann. la qual cosa conferma che la decomposizione deriva dall'azione del vapor d'acqua sul solfuro ottenuto.

Riduzione del solfato di bario con metano. — Il gas fu preparato col metodo di Dumas [1] decomponendo al rosso l'acetato sodico fuso con barite, e poi purificato facendolo gorgogliare nella potassa in modo da privarlo dell'anidride carbonica. Fu indi seccato in torri a pomice solforica ed in ultimo sopra anidride fosforica. Operando su gr.

[1] Liebig's Ann. 33, 181.

0,7187 si nota la prima comparsa di anidride carbonica per 675° e si nota immediatamente dopo la formazione d'acqua.

Dopo circa due ore di riscaldamento a 725° la reazione è completa. Nel residuo si notano traccie di iposolfito.

Si ebbe infatti gr. 0,5247 di Ba S mentre il calcolato sarebbe 0.5217, ossi un residuo del 0,4 % di solfato inattaccato,

Per provare che realmente la differenza di peso osservato era dovuto alla formazione di solfuro, si sciolse la massa in acqua bollita e si titolò nel modo solito con Iodio $N/_{10}$ e iposolfito. Si consumarono di Iodio $N/_{10}$ c.c 61,0 corrispondenti a gr. 0,5247 per cui è da ritenersi che la trasformazione è completa ed il residuo è dato da solo solfuro.

Riduzione del solfato di stronzio con metano. — Da varie esperienze risultò che la decomposizione s'inizia con sviluppo di CO_2 per 685° e per 700° si osserva la prima condensazione di vapor d'acqua. Dopo due ore di riscaldamento a 750° la riduzione è completa. Da gr. 0,9339 di $SrSO^4$ si ottennero gr. 0,5980 di SrS. Questi consumano di iodio $N/_{10}$ c. c. 100 che corrispondono a gr. 0,5987 di SrS. (Sr S calcolato 0,6086). Nel residuo si notano traccie di iposolfito che furon considerate come solfuro.

Riduzione del solfato di calcio con metano. — S'inizia la reazione per 700°. Le prime traccie di acqua si avvertono a 715° e bastano due ore di riscaldamento a 750° perchè la reazione sia completa. Il residuo è costituito da solo solfuro con traccie di iposolfito. Gr. 0,4229 di solfato di calcio anidro consumarono dopo la riduzione cc. 61 di iodio $N/_{10}$ corrispondenti a gr. 0.2194 di solfuro di calcio, (CaS calcolato = gr. 0,2234), ossia il 97,9 % di CaS.

Riduzione del solfato di bario con ossido di Carbonio. — L'ossido di carbonio fu preparato scaldando un miscuglio di acido ossalico cristallizzato (1 p.) e di acido solforico concentrato (6 p.). Il gas è fatto gorgogliare, in boccie di lavaggio contenenti potassa per privarlo dell'anidride carbonica e poi seccato attraverso torri a pomice solforica e tubo con anidride fosforica.

La reazione s'inizia per 640° secondo lo schema $Ba\,SO_4 + 4\,CO = Ba\,S + 4CO_2$ e il prodotto della reazione è solo solfuro.

Da gr. 1.1000 di $Ba\,SO_4$ si ebbero infatti gr. 0,8200 di Ba S (calcolato 0,7982) e la reazione si completa in circa due ore a 700°.

Riduzione del solfato di stronzio con ossido di carbonio — La

scomposizione avviene come nel caso del solfato di bario, e si ha solo solfuro. S'inizia per 660° e in due ore di riscaldamento a 700° può dirsi completa. Gr. 1,00 di $SrSO_4$ diedero infatti di SrS gr. 0,6530 (SrS calcolato gr. 0,6516).

Riduzione del solfato di calcio con ossido di carbonio. — Comincia la riduzione per 670° con svolgimento di CO_2 e in due ore a 750° la riduzione può dirsi praticamente terminata.

Si ottiene una massa gialliccia agglutinata che rimane inalterata nell'aria secca. Rimane nel residuo solfuro di calcio e solo traccie d'iposolfito. Si ebbe infatti da gr. 1,3010 di $CaSO_4$ anidro gr. 0,7610 di CaS (CaS calcolato 0,7690).

Riduzione del solfato di bario con gas all'acqua. — Si ebbe il gas facendo passare il vapor d'acqua proveniente da un generatore su del carbone coke riscaldato al rosso. Il gas aveva la composizione seguente:

H	Vol.	56
CO	id.	44

Il gas fu lavato prima in boccie a potassa e poi fatto passare in tubi pieni di calce sodata in modo da liberarlo completamente dall'anidride carbonica.

La reazione s'inizia a 525° con formazione di H_2S e si ha visibile formazione in acqua per 540°. La riduzione per circa 600° può dirsi completa di quasi due ore, ma quando la massa si rimuove continuamente può compiersi in un tempo molto più breve. Il residuo è formato da BaS senza traccia di carbonato nè di tiosolfato. Gr. 1,2550 di $BaSO_4$ diedero di BaS gr. 0,9197. (BaS calcolato 0,9107).

Riduzione del solfato di stronzio con gas all'acqua. — Bastano 535° per iniziare la reazione e la scomparsa dell'idrogeno solforato è netta per questa temperatura. L'acqua non appare se non a partire da 570° e la riduzione si completa dopo il riscaldamento di circa tre ore a 650-660°. Il residuo che rimane è solfuro di stronzio con piccole quantità di idrato e di tiosolfato. Gr. 0,9000 di $SrSO_4$ secco diedero di SrS gr. 0,5910 (SrS calcolato = 0,5869).

Riduzione del solfato di calcio con gas all'acqua. — Anche in questo caso per il solfato di calcio la temperatura di riduzione è più alta di quella di solfato di bario e di stronzio. Non appare infatti la

formazione di idrogeno solforato se non a 550° e l'acqua è praticamente osservabile a 580°. Il residuo è costituito da solfuro di calcio ossido di calcio e tiosolfato. La riduzione si completa in tre ore e mezza. L'analisi ha dato:

CaO	=	4,2 %
$CaSO_2O_3$	=	2,7 »
CaS	=	92,0 »

Riduzione del solfato di bario con gas illuminante. — La temperatura di riduzione è assai vicina a quella ottenuta con l'idrogeno giacchè oscilla intorno a 525° (per l'idrogeno 525°) ma l'acqua appare per la temperatura di 650° come nel caso del metano (per metano = 675°). Anche qui, la reazione si completa per 650° entro due ore, ma se si muove continuamente la sostanza, lo riduzione può farsi in un tempo assai minore.

Il residuo è costituito da solo solfuro.

Gr, 0,5356 di $BaSO_4$ diedero di BaS gr. 0,3971 (calcolato BaS = 0,3886).

Riduzione del solfato di stronzio con gas illuminante. — Il primo accenno nello sviluppo dell'idrogeno solforato, si manifesta per 557° mentre la formazione di acqua si ha a 675°. La riduzione si compie in tre ore, ed il prodotto rimasto è solfuro con traccie minime di iposolfito.

Gr. 0,5756 di $SrSO_4$ diedero Sr S (dal residuo) gr. 0,3802 (Sr S calcolato = 0,3750).

Riduzione del solfato di calcio con gas illuminante. — S'inizia anche in questo caso la riduzione per 562° e si compie per 700° in due ore. Il prodotto che rimane è come negli altri casi solfuro con piccole quantità di ossido di calcio e tiosolfato.

Se riassumiamo in una tabella i dati forniti dell'esperienza nelle singole determinazioni ci sarà più facile trarre alcune interessanti conclusioni.

TABELLA

Sostanza impiegata	Gas riducente	Prima formaz. di H_2S o di CO_2	Formaz. di H_2O	Quantità del solfato sottoposto alla riduz. in gr.	Solfuro ottenuto	Solfuro calcolato
$BaSO_4$	H_2	525°	610°	1,0170	0,7766	0,7376
$SrSO_4$	H_2	535°	610°	0,6846	0,4475	0,4461
$CaSO_4$	H_2	550°	610°	0,4463	0,2561	0,2364
$BaSO_4$	CH_4	675°	675°	0,7187	0,5247	0,5217
$SrSO_4$	CH_4	685°	700°	0,9339	0,5980	0,6086
$CaSO_4$	CH_4	700°	715°	0,4229	0,2194	0,2234
$BaSO_4$	CO	640°	655°	1,1000	0,8200	0,7982
$SrSO_4$	CO	660°	665°	1,0000	0,6530	0,6516
$CaSO_4$	CO	670°	680°	1,3010	0,7610	0,7690
$BaSO_4$	H_2+CO	525°	540°	1,2550	0,9197	0,9107
$SrSO_4$	H_2+CO	535°	570°	0,9000	0,5940	0,5869
$CaSO_4$	H_2+CO	550°	580°	1,2000	0,6905	0,6352
$BaSO_4$	gas illumin.	525°	650°	0,5356	0,3971	0,3886
$SrSO_4$	»	557°	675°	0,5756	0,3802	0,3750
$CaSO_4$	»	562°	700°			

Da essi risulta chiaramente:

1. Che la riduzione dei solfati alcalino-terrosi in corrente di idrogeno, metano, ossido di carbonio, gas all'acqua, gas iilu minante è completa per temperature di poco superiori a quelle alla quale si rende praticamente visibile la formazione dell'acqua.

2. Che il prodotto della riduzione è sempre solo solfuro se trattasi di solfato di bario; solfuro con tracce di ossido e di iposolfito se trattasi di solfato di stronzio; solfuro con piccole quantità di ossido e di iposolfito, quando s'impiega il solfato di calcio.

3. Che la temperatura di riduzione varia con i diversi gas ed è intermedia nel caso di miscugli gassosi, fra le temperature dei

gas contenuti nella mescolanza: è più bassa per il solfato di bario. è assai più alta per il solfato di calcio mantenendosi sempre intermedia per il solfato di stronzio.

4. Che la temperatura di riduzione si aggira sempre per i tre solfati alcalino-terrosi intorno alla temperatura di accensione del gas nell'ossigeno. E più alta quindi per quei gas che hanno più alta la temperatura di esplosione.

Questo farebbe credere che i solfati possano dissociarsi in minima parte in solfuro ed ossigeno, secondo lo schema $BaSO_4 = BaS + 2O_2$, e questo ossigeno entrerebbe allora direttamente in reazione col gas riducente. Verificandosi la variazione per tutti i singoli casi sperimentati (solo per l'idrogeno è un po' inferiore forse a causa di influenze catalitiche) bisogna ritenere esista una relazione fra la temperatura di riduzione e quella di esplosione, relazione interessante non solo dal punto di vista teorico, ma anche da quello pratico, potendosi in tale condizione abbassare ancora per catalisi l'optimum di temperatura necessario per la riduzione.

Continueremo lo studio di queste relazioni.

Pisa. Istituto di Chimica della R. Università, Novembre 1912.

Ricerche sulla preparazione tecnica della barite. Su un forno rotativo atto a produrre in modo continuo solfuro di bario per riduzione del solfato con sostanze gassose.

Nota III di L. MARINO e D. DANESI

(*Giunta il 30 gennaio 1913*)

In un precedente lavoro abbiamo visto che facendo reagire i solfati alcalino-terrosi con alcuni gas come l'idrogeno, il metano, l'ossido di carbonio, il gas all'acqua, è possibile ottenere la riduzione di essi quantitativamente a solfuro. Abbiamo anzi mostrato che impiegando come gas riducente il gas all'acqua, si può avere del solfuro a miglior mercato che non operando la riduzione mediante carbone.

Risultando dai primi saggi eseguiti che la riduzione era quantitativa e non presentava gravi difficoltà per una pratica applica-

zione abbiamo cercato di realizzare un dispositivo tale da permettere di trasformare in maniera continua il solfato in solfuro, con l'impiego dei gas su ricordati.

E poichè per accelerare la riduzione la sostanza deve essere continuamente agitata, mentre la temperatura di riduzione è relativamente bassa, giacchè sono sufficienti 600-650°, abbiamo dato la preferenza ad un nuovo tipo di forno rotativo, che in dimensioni più grandi può essere applicato anche industrialmente.

Il dispositivo è rappresentato nella figura 1.

Il riscaldamento è qui fatto per comodità elettricamente, trattandosi in un piccolo modello, ma si presta anche un cilindro di ferro rivestito internamente di terra refrattaria e scaldato con lo stesso gas che serve per la riduzione.

La parte più essenziale del forno VECT è fissata rigidamente mediante due sbarre di ferro (non visibili in disegno) al sistema di riscaldamento BB, il quale può ruotare attorno al sostegno AA. Come rilevasi anche dalla figura il sistema può prendere qualsiasi inclinazione e rimanere solidamente fissato in tale posizione per mezzo della piccola guida che con vite di pressione si lega al sostegno A.

La corrente elettrica che opera il riscaldamento, come risulta dallo schema, passa per un filo di nickel 0,5 mm. di diametro, avvolto a spirale su un tubo di porcellana e protetto da un grosso manicotto di ossido di magnesio.

All'interno del tubo di porcellana di 3 cm. circa di diametro passa un tubo di ferro del diametro di 22 mm. con uno spessore di pareti di circa 2,5 mm. Alle estremità di questo tubo che rappresenta la camera di riduzione trovansi fissati a vite due coni che chiudono ermeticamente l'apertura dei cuscinetti EE, FF. Il cuscinetto EE è costituito da un blocco di ghisa scavato all'interno come in figura e munito di tre aperture; nell'una piu grande si muove a smeriglio l'uno dei coni del tubo C: la seconda serve per l'immissione del gas nel forno e la 3ª serve per lo scarico della sostanza dalla camera di riduzione C al serbatorio di scarico V. Questo è costituito da un recipiente di grossa lamiera di ferro, con due tubulature mediante le quali resta da un lato fissato a vite all'estremità di E, dall'altro resta in comunicazione col serbatoio di raffreddamento in modo da impedire l'azione dell'aria sul solfuro ottenuto.

Il cuscinetto FF è formato anch'esso da un blocco di ghisa scavato all'interno come in figura e munito anch'esso di tre aperture. Nella più grande di queste muovesi a smeriglio l'altro cono del tubo C, dalla seconda in basso esce il gas in eccesso e l'acqua di condensazione mentre dalla terza s'immette la sostanza nella camera di riduzione. Il tubo C in vicinanza del cono porta una ruota dentata di bronzo L che ingrana in una vite perpetua che per mezzo della puleggia Q è mossa dal motore elettrico non visibile in figura.

Per il terzo foro del cuscinetto FF passa, come s'è detto, il tubo che porta la sostanza. Questo è uuito ad un distributore automatico e deve essere di diametro più largo che possibile perchè altrimenti ri ostacola il movimento della massa. Il distributore è formato da due cilindri che girano a sfregamento l'uno entro l'altro.

Nel cilindro interno vengono praticati dei fori 1, 2, 4, 8 ecc. i quali si riempiono di sostanza tutte le volte che coincidono col foro dell'imbuto H e si vuotano tutte le volte che coincidono col foro del tubo inferiore. L'asse del cilindro interno porta una ruota dentata G che vien mossa da uno o più denti fissi sulla ruota grande d'ingranaggio.

Abbiamo detto che i coni CC e i cuscinetti EE, FF sono tenuti insieme da due sbarre di ferro avvitate in TT. Per togliere la rigidità al sistema che così si ottiene, in modo che il tubo CC possa liberamente ruotare col muoversi della vite perpetua quando si aziona il motore, il cuscinetto EE è tenuto a posto mediante due robuste molle di acciaio, che per mezzo delle stesse viti TT possono premere più o meno sui coni aumentandone la tenuta.

Per far funzionare il dispositivo basta scaldare prima il forno alla temperatura desiderata. Si mette allora in movimento il motore e si pone in H la sostanza. Questa cade da U in L e col movimento di rotazione impresso al forno si sposta verso E e da questo nel serbatoio V. A seconda del tempo più o meno lungo che la sostanza deve rimanere nel forno per la completa riduzione, si da al sistema una maggiore o minore inclinazione e si regola in modo che la quantità caricata in U corrisponda a quella che da E passa in F.

Nello spessore della tubulatura inferiore del serbatoio V scorre una grossa lamina di ferro forata nel centro in modo da permettere il passaggio della sostanza solo quando prende la posizione segnata

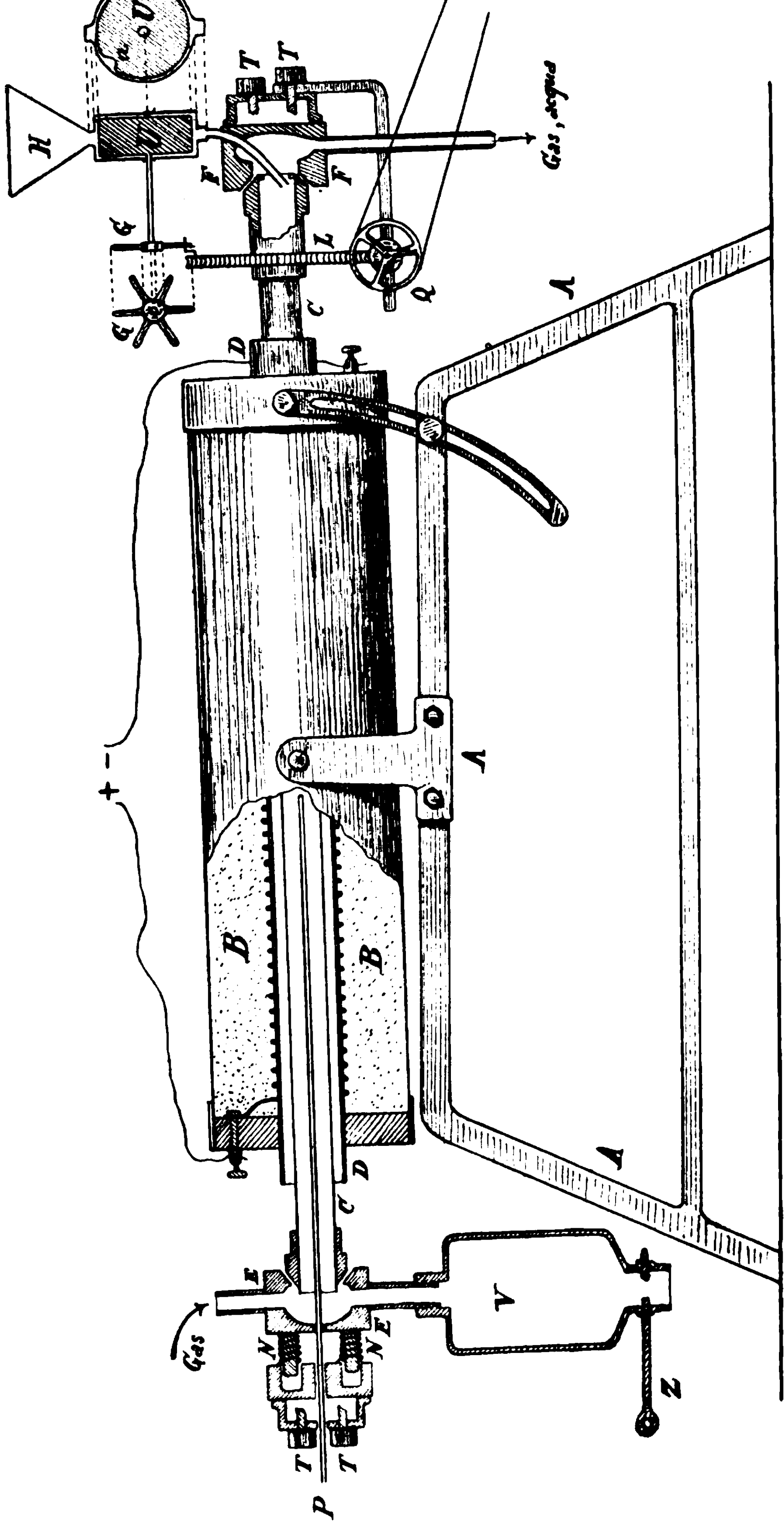
in figura. In caso contrario essa chiude ermeticamente il recipiente V e il gas affluisce allora soltanto per EF.

Siccome è sufficiente che il solfato di bario rimanga nel forno circa un'ora si regolano in modo le dimensioni dei fori in U che, dato il numero di giri compiuti da E (360 all'ora), la sostanza esce da E dopo un'ora e il rendimento in solfuro è allora per il solfato di bario del 95-98 %. L'analisi dei gas uscenti dal forno, eseguita col metodo di *Hempel* dà solo traccie trascurabili di idrogeno solforato.

Gas

Gas, acqua

+ -

P T T N N E E C D B B A A A V Z D C L F F T T Q G G H U

— Come si vede dunque il forno qui descritto realizza le condizioni migliori per ottenere in maniera semplice e con il minor consumo di combustibile la riduzione in corrente gassosa seguendo il metodo proposto da uno di noi [1].

Pisa - Istituto di Chimica Generale della R. Università, novembre 1912.

Studi sulle soluzioni colloidali.
I. Ricerca sopra alcuni peptonati metallici;
di E. PATERNÒ e F. MEGIGRECIANU.

(Giunta il 1 febbraio 1913).

Dopo che Paternò e Cingolani [2] osservarono che i composti di Grignard (joduro di magnesio-etile) non sono solubili nell'etere come era generalmente ammesso, ma danno con questo solvente delle sospensioni colloidi, è sorto il dubbio che molti altri derivati metallici di sostanze organiche formassero anch'essi delle soluzioni colloidi, con che si sarebbero spiegate talune loro strane proprietà. L'esperienza ha confermato il sospetto, e già da qualche anno fu provato in questo Istituto che il così detto glucosato di rame ottenuto da Becquerel, e studiato da Fileti [3], che lo ottenne ora solubile ora insolubile nell'acqua, dà invece una soluzione colloide, e non mai uno vera soluzione. Guidati da questi esempi abbiamo voluto studiare con una certa cura il peptonato di ferro, che è descritto come solubile in acqua, estendendo anche le nostre ricerche a qualche altro peptonato.

Tenuto presente lo scopo del nostro esame non abbiamo creduto necessario d'ingolfarci nello studio della preparazione e della purificazione del peptone, ma ci siamo avvalsi del peptone commerciale Witte, come per altre ricerche abbiamo adoperato il peptonato ferrico messo in commercio, ad uso terapeutico, dalla Casa Merck. Abbiamo noi stessi preparato altri peptonati partendo dalla parte dializzata del peptone commerciale Witte.

(1) L. Marino. Ricerche sulla preparazione tecnica della barite. Gazz. chim. Ital. 1913. pag. 416.
(2) Gazz. chim. XL, II, 546 - 1910.
(3) Gazz. chim. V, 28 - 1875.

I. Peptone.

Il peptone commerciale è stato sottoposto alla dialisi in un tubo di carta pergamena, coprendo la soluzione del peptone con un leggero strato di toluene; l'acqua distillata esterna era cambiata una o due volte al giorno, ed era 4-5 volte il volume del liquido interno. Si fermava la dialisi quando il punto di congelamento della soluzione interna si avvicinava a 0°, o restava costante. Il prodotto dializzato veniva poi concentrato a bagno maria.

Il peptone viene così separato in due parti. Quella dializzata non precipita con acido acetico o con ferrocianuro potassico in mezzo acetico; essa abbassa il punto di congelamento dell'acqua e contiene quasi tutta la cenere del peptone commerciale. L'altra non dializzata dà con l'acido acetico a freddo un precipitato che si scioglie in un eccesso di reattivo; precipita pure con ferrocianuro di potassio in presenza di acido acetico. Il suo punto di congelamento è vicinissimo a 0°, e contiene appena traccie di cenere; precipita pure con l'acido tannico e l'acido fosfotungstico e dà la reazione del biureto, come del resto dà anche la parte dializzata.

Ecco i dati di una esperienza:

c.c. 300 di soluzione di peptone commerciale furono dializzati per 15 giorni, e le due parti furono portate nuovamente a 300 c.c. Esse diedero i seguenti dati:

	Soluzione primitiva	Parte dializzata	Non dializzata
Punto di congelamento	— 0°,370	— 0°,340	— 0°,040
Sostanza secca	11,5	5,4	5,9
Cenere totale	0,38	0,32	0,05
Azoto totale	1,270	0,508	0,676

Il *residuo secco* fu determinato riscaldando a 105° sino a peso costante.

Le *ceneri* furono determinate calcinando prima a temperatura bassa, trattando con acqua, e calcinando poscia il carbone a temperatura più elevata.

L'*azoto totale* fu determinato col processo Kjeldahl-Maquenne, cioè ossidando in presenza di mercurio e riducendo questo con ipofosfito di sodio prima della distillazione dell'ammoniaca.

La proporzione relativa della parte dializzata e non dializzata non è costante e varia secondo il prodotto commerciale.

Del peptone commerciale abbiamo esaminato la variazione del punto di congelamento con la concentrazione, ed abbiamo avuto:

Sostauza secca per 100	Cenere totale per 100	Abbassamento termometrico	Coefficiente
7,86	0,67	0°,580	0,085
15,4	1,32	1°,250	0,071
29.7	2,54	3°,035	0,085

onde può dirsi proporzionale alla concentrazione.

II. Peptonato di ferro.

Anche il peptonato di ferro commerciale Merck, che è apparentemente solubile nell'acqua, si divide per la dialisi in due parti, delle quali una, la dializzata, ha una temperatura di congelamento relativamente bassa c contiene circa i 4/5 della cenere totale, l'altra non abbassa il punto di congelamento dell'acqua e contiene circa 1/5 della cenere totale, formata quasi esclusivamente di ossido di ferro. Le reazioni delle due porzioni sono le stesse: non precipitano con acido acetico, danno un precipitato col tannico e col fosfotungstico. Il ferro che contengono non è precipitato con l'ammoniaca e non dà la reazione caratteristica dell'azzurro di Prussia, se non per l'aggiunta di un acido forte come l'acido cloridrico.

Ecco i dati forniti dal peptonato di ferro:

c.c. 300 di soluzione dializzata per 9 giorni, e poscia le due parti ricondotte al volume primitivo:

	Soluzione primitiva	Parte dializzata	P..rte non dializazata
Punto di congelamento	— 1°,090	— 0°,960	— 0°,06
Residuo secco	9,30	6,66	2,28
Cenere	1,55	1,25	0,28
Azoto totale	0,650	0,458	0,16
Ferro	0,476	0,315	0,14

Col variare della concentrazione l'abbassamento del punto di congelamento è il seguente:

Sostanza secca per 100	Cenere per 100	Punto di congelamento	Coefficiente
5,23	0,95	— 0°,77	0,181
8,2	1,48	1°,26	0,181
19,9	3,59	3°,52	0,180

e però anche in questo il comportamento è normale perchè proporzionale alla concentrazione.

III. Peptonato ferrico dalla parte dializzata del peptone Witte.

Alla soluzione dializzata del peptone Witte abbiamo aggiunto a caldo una soluzione di cloruro ferrico sino a sparizione del precipitato che si forma in principio. La soluzione colorata in bruno, perfettamente trasparente, fu sottoposta alla dialisi per isolare il peptonato di ferro colloidale che si presumeva si fosse formato. La dialisi fu continuata per 10 giorni ed al solito le due parti furono portate al volume iniziale di 50 c.c.

Ecco i dati:

	Soluzione di peptone	Sol. di Fe_2Cl_6	Composto	Parte dializzata	Non dializzata
Punto di congel.	− 0°,90	− 0°,510	− 1,200	− 1,170	− 0,555
Sost. secca gr.	6,56	—	6,85	4,65	2,15
Cenere gr.	0,56	—	0,840	0,580	0,255
Azoto totale gr.	0,631	—	0,631	0,415	0,201
Ferro gr.	—	0,222	0,222	0,042	0,176
Cloro gr.	0,177	0,418	0,592	0,561	0,028

È da osservare che in queste determinazioni, come in altre simili, addizionando i valori trovati separatamente per la parte dializzata e quella non dializzata, la somma è quasi sempre inferiore a quanto si trova prima della dialisi; ciò è dovuto alla formazione di precipitati che si formano specialmente nella parte non dializzata' mentre le determinazioni sono fatte sempre nelle soluzioni.

Si noterà similmente che il punto di congelamento del peptonato di ferro da noi preparato è inferiore a quello della parte dializzata. Cercheremo in seguito di spiegare questo fatto.

IV. Peptonato di bario.

Fu preparato aggiungendo a freddo acqua di barite in eccesso alla parte dializzata del peptonato Witte e precipitando con una cor-

rente di CO_2. La soluzione, colorata in giallo come la soluzione di peptone, fu sottoposta alla dialisi per otto giorni, e le due parti ricondotte al volume primitivo di 100 c. c.

Ecco i risultati ottenuti:

	Peptone	Soluz. del peptonato	Parte dializzata	Non dializzata
Punto di congel.	- 0°,680	- 0°,650	- 1°,27	- 0°,685
Residuo secco	7,460	7,90	6,0	1,80
Cenere	0,560	1,520	1,270	0,225
Azoto totale	0,650	0,712	0,512	0,176
Bario	—	0,632	0,520	0,108

V. *Peptonato di rame.*

Fu ottenuto scaldando la soluzinne di peptone dializzato con eccesso di idrato ramico. La soluzione fortemente colorata in azzurro fu dializzata, come al solito, per 8 giorni, e le due parti ricondotte ciascuna al volume primitivo di 100 c. c.

Ecco i risultati:

	Prima della dialisi	Parte dializzata	Non dializzata
Punto di congel.	- 0°,560	- 1°,165	- 0°,030
Residuo secco	8,01	5,48	2,08
Cenere	1,330	1,130	0,17
Azoto totale	0,720	0,458	0,218
Rame	0,494	0,407	0,084

VI. *Peptonato di zinco.*

Fu ottenuto facendo bollire la soluzione di peptone con eccesso di idrato di zinco. La soluzione colorata in giallo fu dializzata per 8 giorni. Svaporando la parte non dializzata a b. m. si separa una sostanza vischiosa che non si ridiscioglie.

I dati forniti sono i seguenti:

	Prima della dialisi	Parte dializzata	Non dializzata
Punto di congel.	- 0°,635	- 1°,225	- 0°,690
Residuo secco	8,14	5,55	0,221
Cenere	1,060	0,820	0,200
Azoto totale	0,784	0,458	0,238
Zinco	0,291	0,236	0,049

Considerazioni.

1. — Come abbiamo già avuto occasione di notare le soluzioni di di peptonato di ferro, di bario, di rame e di zinco, da noi preparate, presentano un punto di congelamento inferiore a quello della parte dializzata:

	Soluzione primitiva	Parte dializzata	Non dializzata
Peptonato di ferro	- 1°,200	- 1°,700	- 0°,055
» di bario	- 0°,650	- 1°,27	- 0°,685
» di rame	- 0°,560	- 1°,165	- 0°,030
» di zinco	- 0°,635	- 1°,225	- 0°,690.

Riunendo poi le due parti e svaporando a metà in modo da ottenere il volume primitivo anche il punto di congelamento ritorna all'abbassamento primitivo. Ora questo fenomeno può avere la sua origine in due cause. La presenza della sostanza colloide nella soluzione può diminuire la dissociazione elettrolitica delle sostanze disciolte, e venendo essa a mancare nella parte dializzata si avrà un abbassamento maggiore: dall'altro lato è noto che, per esempio, ll cloruro ferrico è meno dissociato dell'acido cloridrico, onde dializzando il cloruro ferrico, e passando alla dialisi l'acido cloridrico, la soluzione dializzata deve produrre una depressione maggiore nel punto di congelamento. Le due cause possono agire insieme.

E, per finirla con i dati crioscopici, diremo pure che questi peptonati sono molto instabili e che le loro soluzioni vanno mano mano spogliandosi del metallo. Le temperature di congelamento variano dopo il riposo delle soluzioni di circa due settimane, come mostra dai dati seguenti.

Così per esempio nel caso del composto ramico, il punto di congelamento della porzione dializzata, trovato in fra le 24 ore dopo la

preparazione a — $1^{o},165$, sale dopo 2 settimane a — $0^{o},520$, mentre quello della parte non dializzata resta costante a — $0^{o},030$.

Col composto baritico, nelle stesse condizioni, da — $1^{o},270$ sale a — $0^{o},660$ per la parte dializzata, e da — $0^{o},685$ per la parte non dializzata sale a — $0^{o},100$.

Col composto zincico la parte dializzata da — $1^{o},225$ sale a — $0^{o},590$, e quella non dializzata da — $0^{o},690$ a — $0^{o},055$.

Non è improbabile che specialmente nei composti di bario e di zinco l'acido carbonico atmosferico sia causa di questo comportamento, insieme all'azione ossidante dell'ossigeno sulla sostanza organica, che può produrre trasformazioni che non è facile prevedere.

2. I risultati ottenuti nello studio del peptonato di ferro Merck ci sembra conducano al risultato che in esso sia contenuto un corpo colloidale, contenente materia organica, azoto e ferro, che è circa 1/3 della parte dializzata e che contiene relativamente più ferro (4,75 e 6,57), ma non permette di risolvere se il ferro sia unito al peptone o ad un albuminoide certamente contenuto nel prodotto. Le esperienze fatte col peptone dializzato, mentre confermano la formazione di un composto colloidale, rendono assai probabile che sia colloidale il peptonato ferrico.

3. Le esperienze col composto rameico sono nuova conferma che il peptone associandosi al metallo genera delle sostanze di proprietà colloidali, e non già composti solubili.

Le esperienze coi composti di bario e zinco sono meno nette, perchè mentre nei casi del ferro e del rame dopo la dialisi il punto di congelamento si riduce quasi a 0^{o} ($0^{o},055$ e $0^{o},030$), con lo zinco ed il bario, per quanto la parte dializzata abbia una temperatura di congelamento assai maggiore della soluzione primitiva, pure non solo non si perviene mai allo 0^{o}, ma si ottiene una soluzione non dializzabile il cui punto di congelamento può dirsi eguale a quello della primitiva soluzione di peptone.

L'argomento merita ulteriore studio, ma l'allontanamento di uno di noi non ci ha permesso pel momento di approfondirlo. Non sarà però per questo abbandonato.

I risultati di queste esperienze, per quanto incomplete, hanno senza dubbio una importanza e confermano la supposizione che le

sostanze allo stato colloide hanno una facilità di reagire forse superiore a quelle delle sostanze disciolte. La grande reagibilità dei composti del Grignard ne è prova.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

L'essenza di Crithmum maritimum Linn. di Sardegna

Nota I di L FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO

Nel raccogliere la Seseli Bocconi per lo studio dell' essenza [1], notammo, nella località in cui cresce, un'altra ombrellifera, molto affine, il *Crithmum maritimum* Linn. (Criste marine dei Francesi) la cui essenza, studiata da F. Borde [2] e quindi da M. Délépine [3], risultava per la maggior parte formata da pinene destrogiro, dipentene, p-cimene, etere metilico del timolo, dillapiolo, con traccie di eucaliptolo, di due fenoli liberi; di un prodotto di odore di Neroli, di un alcool di odor di rose e di un acido grasso di elevato peso molecolare. Poichè l'essenza di Seseli risultava per la massima parte di L-Pinene e di D.β.Fellandrene, abbiamo voluto vedere se, essendo le condizioni di vita e di ambiente identiche per le due piante, l'essenza del *Crithmum* cresciuto in queste località contenesse il Fellandrene, che per le speciali condizioni in cui si forma il nitroso cloruro è facile identificare anche se in piccola quantità ed in presenza di altri terpeni [4].

L'estrazione fatta a questo semplice scopo, di alcuni chilogrammi di erba, ci diede però un'essenza di costanti fisiche assai diverse da quelle date dai citati autori, perchè, specie il potere rotatorio delle prime frazioni era molto basso e lontano quindi dal 47°,45 della prima frazione dell'essenza del Délépine [5].

Ora è noto che, cambiando le condizioni di ambiente si possono avere delle notevolissime variazioni nei costituenti l'essenza di una pianta, e perciò abbiamo raccolto il *Crithmum* e fatto lo studio della sua essenza.

(1) Acc. Lincei, vol XX, ser. quinta, 2° sem., fasc. 6, pag. 249: Id. fascicolo 9, pag. 481.

(2) Bull. Sciences farmac., tom. XVI. 1909, pag. 393.

(3) Bull. Soc. chim., tom. V, 1909. pag. 962; tom. VII, 1910, pag. 468.

(4) Acc. Lincei, vol. XX, ser. quinta, 2° sem. fasc. 7. pag. 325.

(5) Loc. cit., pag. 469.

Si raccolse in due località diverse e si distillarono le sue parti aeree separatamente, ottenendo dei risultati che già *a priori* ci portarono a costituenti diversi da quelli dati dal Délépine, e che qui esponiamo sembrandoci che possano avere un interesse chimico e biologico pel fatto che le due piante, che fornirono le essenze, crebbero in località geograficamente e geologicamente differenti [1].

Estrazione dell'essenza — L'estrazione dell'essenza fu fatta dapprima su tutta la pianta nel periodo immediatamente precedente la emissione dei fiori (fine luglio). Iniziata la fioritura, iniziammo l'estrazione sulle diverse parti della pianta, nell'apparecchio usato per il Bupleurum F. con H = 2 e $^1/_2$ atm. che ci diede resa migliore.

Pianta di Carloforte (estate 1911). — Kg. 120 di erba integrale diedero gr. 110 di essenza. (Parte dell'erba erasi alquanto rovinata durante il viaggio). Resa 0,091 $^0/_0$. L'essenza ha un gradevole odore ricordante il prezzemolo, è densa, poco meno dell'acqua, di colore giallo-rossastro. Ridistillata lentamente in corrente di vapore ad II ord. dà due frazioni; una densa torbida rossastra, più pesante dell'acqua, che resta indietro, ed una notevolmente più leggera, quasi incolora di cui

$$Ps\ (27^o) = 0{,}8817\ ;\ \alpha\,.\,d = +\,6^o{,}05\ ;\ Nd = 1{,}4813.$$

La reazione dell'essenza intera è leggermente acida:

$$Is = 5{,}19\ ;\ I\,.\,ac. = 9{,}40.$$

Si hanno cioè piccole quantità di eteri e di alcooli liberi.

Frazionando la parte volatile in palloncino Bruhl (ad II ord.) a 4 bolle si ha:

(1) La pianta del Délépine fu raccolta fra Fouras e la Rochelle, nella spiaggia atlantica della Charente inf. in terreni Kidmeridgiani (giurese inf. serie neo-giurassica): calcari eolitici inferiori alla Rochelle (Lacroix Mineralogie, vol. I, pag. 482; voi, III, pag. 495) e strati cenomaniani (Sup. cretaceo) a Fouras (A. del Lapparent, Traité de Geologie, Paris, 1906, pagine 1397-1398). La pianta nostra si raccolse alle « Tacche gianche » di Carloforte, isola di S. Pietro, su trachiti sopportate da tufi trachitici, del terziario medio ed a S. Elia nelle vicinanze di Cagliari (donde pervenne la maggior parte del Crithmum da noi studiato), su di un lenzuolo di calcare Elveziano compatto a gres alternati a calcari argillosi, che molto probabilmente sono da riferirsi all'Aquitaniano. Dobbiamo queste indicazioni alla cortesia del chiarissimo prof. D. Lovisato.

	P. eb.	Ps	Nd	d
I	177°	0,8498	1,4749	+9°,15
II	179-82°	0,8502	1,4770	+7 ,42
III	184-87°	0,8608	1,4793	+5 ,32
IV	residuo	0,9882	1,5049	+0 .98

le quali ad II ord. dànno:

FRAZIONE I.

	P. eb.	Nd.	d
A	175°	1.4724	+11°,99
B	176	1,4734	+ 8 ,77
C	178	1,4740	+ 8 ,86

FRAZIONE II.

D	178	1.4748	+ 8 ,01
E	180	1,4753	+ 6 ,71

FRAZIONE III.

F	182	1,4756	+ 0 ,94
G	187	1,4772	+ 0 .77
Residuo	—	1.4877	0 ,00

Date le piccole quantità di alcooli dell'essenza integrale, non si fece il loro dosaggio nelle frazioni singole.

Fenoli. Cc. 10 dell'essenza vengono emulsionati con ccm. 40 di KOH al 15 %, in tubo graduato, e dànno una diminuzione appena sensibile di volume, quindi solo tracce di fenoli.

Composti carbonilici. Cmc. 5 di essenza sbattuta con 20 cmc. di bisolfito sodico al 40 % e cmc. 5 di alcool, non dànno neppure dopo molti giorni, precipitato. È negativa la ricerca specifica del carvone, con idrogeno solforato. *Con acido solforico ed anidride acetica si ha colorazione rosso vinosa.*

***Essenza** del Crithmum di Capo S. **Elia** e spiaggia del Poetto* (Cagliari 1911). — **Kg.** 188 della pianta integrale in corrente di vapore dànno gr. 300 di essenza. Resa 0,16 %. Ps = 0,9816 α (29°); α . d + 3,18; Nd = 1,4978.

Acidità pressochè nulla. Is = 6,50; I. ac. = 11,24.

Odore gradevole di prezzemolo; colore giallo-rossastro.

Ridistillata lentamente in corrente di vapore dà una parte volatile (A) gr. 150 più leggera dell'acqua, ed una non volatile (B) più pesante gr. 145.

B: Ps = 1,1463; α.d + 0°,79; Nd = 1,5249; Is = 7,51; I. ac. = 12,11.

A: Ps = 0,8611; Nd = 1,4761; α.d + 5°,83; Is = 6,5; I. ac. = 11,24.

Questa ad H = 25 mm. dà:

	P. eb.	Ps	Nd	d
I	100°	0,8419	1,4738	+ 9°,04
II	102	0,8440	1,4733	+ 5°,82
III	105	0.8481	1,4741	+ 3°,61
Residuo	–	1,0201	1.5074	+ 1°,01

L'I.s del residuo è = 10,01.

L'analisi dell'essenza integrale indica, in questa, notevoli quantità di composti ossigenati.

Sost. gr. 0,2752; CO^2 gr. 0,7676; H^2O gr. 0.2276.

Pari a C % = 76,05; H % = 9,40. La prima frazione volatile si avvicina invece ad un terpene:

Sost. gr. 0,2236; CO^2 gr. 0,7314; H^2O gr. 0,2372.

Trovato: C % = 85.60 H % = 11,83. Calcol. per $C^{10}H^{16}$ C % 88,23. H % = 11,76.

Essenza di foglie di Crithmum di Cagliari (1911) — Kg. 290 di foglie dànno gr. 675 di essenza (Resa 0,33 %).

Ps 0,9889; Nd 1,4989; α.d + 3°,65.

Acidità quasi nulla. Is = 7,15; I. ac. = 10,47. Mancano i fenoli ed i composti carbonilici. In corrente di vapore ad H ord. dà le due frazioni volatile (A) e fissa (B) in quantità quasi eguali.

B: Ps = 1,2106; Nd = 1,5251; α.d + 0°,00; Is = 7.68; I. ac. = 10.96.

A: Ps = 0,8579; Nd = 1,4751; α.d = 7°,45.

Questa in bagno di lega ad H = 30 mm. dà:

	P. eb.	Ps	Nd	d
I	106°	0,8428	1,4708	+ 14°,37
II	108°	0,8420	1,4706	+ 14°,37
III	109°	0,8432	1,4707	+ 9°,97
IV	113°	0,8427	1,4712	+ 8°,74
V	—	0,8464	1,4716	+ 5°,28
VI	—	0,8671	1,4781	+ 2°,46
Residuo	—	1,0640	1,5152	—

La I e II riunite, dànno ad II ord.:

	P. eb.	Ps (21°)	Nd	d
A	174°	0,8452	1,4722	+ 15°,92
B	176	0,8455	1,4730	+ 15°,02
C	177	0,8467	1,4739	+ 1
D fino a	183	0,8476	1,4758	+ 7°,72

Essenza dei cauli (Cagliari 1911). — Kg. 86 di cauli dànno gr. 110 di essenza (Resa 0,12 %).

Ps = 1,0163; Nd = 1,5025; α . d + 2°,37.

L'essenza è difficile a separarsi per il Ps quasi eguale a quello dell'acqua; ha il solito odore gradevole; acidità quasi nulla.

Is = 6,80; I. ac. = 15,20, tracce di fenoli ed assenza di composti carbonilici. In corrente di vapore dà le due parti (A) e (B), delle quali la (B) è predominante. La parte A: Ps = 0,8791; Nd = 1,4792; α . d + 5°,24; Is = 8,87; I. ac. = 15,40.

Ad H = 45 mm, dà:

	P. eb	Ps	Nd	α. d
I	112°	0,8432	1,4732	+ 9°,38
II	113	0,8436	1,4738	+ 6°,03
III	114	—	1,4738	—
Residuo	—	0,9953	1,5013	+ 1°,23

Essenza dei fiori (Cagliari 1911). — Kg. 35 di fiori dànno gr. 135 di essenza (Resa 0,38 %).

Ps = 0,9251; Nd = 1,4863; α . d + 5,20.

Acidità piccolissima. Is = 6,09; I. ac. = 10,18.

L'essenza è scorrevole, gialla verde, di odore acuto.

Col vapore ad II ord. dà le due frazioni (A) e (B) nel rapporto circa di 3 : 1.

A: Ps = 0,8681; Nd = 1,4762; α . d + 6°,43.

Ad II = 36 mm. dà:

	P. eb.	Ps	Nd	α . d
I	106°	0,8443	1,4720	+ 10°,74
II	108	0,8451	1,4726	+ 7, 92
III	110	0,8496	1,4738	+ 4, 48
Residuo	—	1,361	1,5093	+ 0, 05

Essenza dei semi (Cagliari 1911). — Kg. 15,500 di semi freschi dànno 48 gr. di essenza più leggera dell' acqua e di odore gradevole. L' estrazione in corrente di vapore, anzichè coll' apparecchio a pressione fu fatta pressione ordinaria.

Ps = 0,9822; Nd = 1,5005; α . d + 4°,39. Acidità nulla; Ps = = 7,69; I. ac. = 18,93. In corrente di vapore dà (A) e (B) quasi eguali.

A: Ps = 0,8838; Nd = 1,4934; α . d + 5°,23.

Frazionata ad II ord.:

	P. eb.	Ps	Nd	α . d
I	178	—	1,4767	+ 11°,50
II	fino a 180	—	1,4788	+ 7, 85

Residuo fortemente colorato.

La parte meno volatile delle diverse essenze contiene una sostanza solida che si può separare dal magma o per raffreddamento con miscuglio frigorifero o per diluizione con alcool. Detta sostanza fonde a 64° ed è stabilissima. Di essa ci occuperemo più avanti.

Riuniamo in una tabella le costanti fisiche chimiche dell' essenza integrale e della parte più volatile, che più c' interessa:

Essenza integrale:	Pianta int.	foglie	cauli	fiori	semi
Resa %	0,16	0,23	0,12	0,30	0,34
Ps	0,9816	0,9899	1,0163	0,9251	0,9822
Nd	1,4978	1,4989	1,5025	1,4863	1,5003
d	3°,186	3°,65	2°,37	5°,20	4°,39
Ind. sap. . . .	6,50	7,10	6,80	6,09	7,69
Ind. sap.; Ac. .	11,24	10,47	15,20	10,18	18,93
Etere	2,27	2,48	2,38	2,13	2,69
Alc. comb . . .	1,80	1,96	1,87	1,68	2,12
Alc. orig. . . .	1,30	0,92	2,33	1,13	3,10

Parte volatile :

Ps	0,8612	0,8579	0,8791	0,8681	0,8838
Nd	1,4761	1,4751	1,4792	1,4762	1,4834
α. d	5°,83	7°,45	5°,24	6°,43	5°,23
Rapporto fra la parte volatile e la fissa	51,6/48,4	5/5	45,45/54,55	72/28	52/48

Conclusioni. — La resa, come si vede fu sempre piccola; inoltre le essenze risultarono diverse a seconda delle parti da cui provennero. La resa fu massima nei semi, diminuì gradatamente nei fiori, foglie, per ridursi ad un terzo nei cauli. Variano invece diversamente le proporzioni fra la parte volatile o terpenica e la parte più fissa. Negli organi eminentemente assimilatori, foglie, il rapporto è 1 : 1, mentre nei cauli, organi di traslazione, aumenta notevolmente la parte fissata in modo che il rapporto si riduce a $^4/_5$.

Nei fiori invece, dove l'essenza si va accumulando, la parte terpenica predomina con un rapporto di 3 : 1, nei semi il rapporto si riavvicina a quello delle foglie. Le quantità degli alcooli liberi e degli eteri sono piccole; tuttavia risulta che l'etere, pur mantenendosi pressochè uguale, ha un minimo nei fiori ed un massimo nei semi; l'alcool libero invece è in maggior quantità nei semi e diventa minimo nei fiori e nelle foglie. L'essenza distillata in corrente di vapore a pressione ordinaria si divide in due parti in quella volatile si accumulano in massima parte i componenti terpenici, in quella non volatile i composti ossigenati. Gli eteri e gli alcooli si spartiscono in proporzioni pressochè uguali, ma ciò è relativo all'insistenza della distillazione, il che risulta dal confronto fra le proprietà chimiche delle due parti. Essi sono causa del leggero potere rotatorio che spesso si riscontra nella parte fissa e nelle ultime frazioni di quella volatile.

La parte terpenica consta evidentemente di due terpeni almeno; ma il potere rotatorio basso, l'elevato indice di rifrazione delle prime frazioni, escludono, insieme con l'elevato punto di ebullizione di queste, che il loro costituente principale possa essere il destro pinene, che invece fu trovato predominante nell'essenza studiata dal Délépine.

Invece si prevede l'esistenza di un terpene a due doppi legami, destrogiro. Le costanti fisiche delle due ultime frazioni, non esclu-

dono *a priori* che si tratti di Dipentene, sebbene questo abbia normalmente un punto di ebullizione un poco più basso. Lo studio chimico dell' essenza chiarirà la sua costituzione.

Appendice. — Nell' agosto-settembre 1912, ripetemmo l' estrazione dell' essenza per verificare i dati ottenuti nell' anno precedente sulla natura dei suoi componenti e completarne lo studio.

Kg. 367,5 di erba ci diedero gr. 930 di essenza (Resa 0,25 %) che distillata lentamente in corrente di vapore, si scinde nelle due solite frazioni: una volatile (gr. 365) ed una più pesante (gr. 556).

La parte volatile, sottoposta a distillazione frazionata (H = = 759,7) dà:

	P. eb.	Nd	Deviaz. (tubo 1 dem.)
I	172°	1,4737	+ 0,502
II	173	1,4748	+ 0,468
III	174	1,4755	+ 1,105
IV	175	1,4765	+ 3,986
V	176	1,4777	+ 3,464
VI	177	1,4789	+ 5,628
VII	178	1,4800	+ 2,994
VIII	179	1,4806	+ 3,058
IX	180	1,4792	+ 2,454
X	181	1,4795	+ 2,00
XI	182	1,4803	+ 2,566
XII	183-90°	1,4822	+ 2,498
XIII	190 in su	1,4859	+ 3,324
Residuo	—	1,5048	—

Su queste frazioni si ripeterono le ricerche eseguite sull' essenze del 1911. Il loro risultato sarà oggetto della Nota seguente.

Equilibri nei sistemi quaternari
VII. I cammini di solidificazione di miscugli quaternari da cui si separano cristalli misti binari o ternari.

Nota di N. PARRAVANO

Da un liquido quaternario omogeneo si possono per raffreddamento separare:

a) i componenti puri,

b) cristalli misti binari,

c) cristalli misti ternari,

d) cristalli misti quaternari.

In lavori precedenti è stato stabilito l'andamento della solidificazione per miscugli di tipo a) (¹) e d) (²). In quel che segue è data la deduzione dei cammini di cristallizzazione per miscugli di tipo b) e c), nel caso di completa miscibilità allo stato liquido e solido.

In seguito mi occuperò anche dei fenomeni che si verificano quando i cristalli misti binari e ternari presentano lacune di miscibilità, dovendo queste considerazioni teoriche servire di guida allo studio delle leghe quaternarie di Ni-Cu-Au-Ag.

Da un liquido quaternario omogeneo si separa un cristallo misto binario.

Siano A, B, C, D i quattro componenti, di cui il punto di fusione decresca da A a D. A e B siano miscibili in tutti i rapporti allo stato liquido e allo stato solido, e la curva di fusione dei miscugli binari si abbassi con continuità da A a B. Tutte le altre coppie di componenti ammettiamo che non formino nè cristalli misti, nè composti.

Supponiamo inoltre che la miscibilità allo stato solido di A e B non sia influenzata dalla presenza di C e D: nel sistema quaternario non si avranno perciò lacune nella serie A B, e le sole fasi solide possibili saranno cristalli misti (AB), C e D. Nel tetraedro delle concentrazioni dovremo quindi aspettarci tre spazi di separazione pri

(¹) N. Parravano e G. Sirovich - Gazz. Chim. it. *41* II 654 (1911): id. *42* I 113. 333 (1912).

(²) N. Parravano - Gazz. Chim. it. *42* II 305, 589 (1912).

maria, tre superficie di separazione secondaria rispettivamente di (AB)+C,(AB)+D,C+D, e una curva di separazione terziaria — intersezione delle tre superficie di separazione secondaria —, lungo la quale si separano contemporaneamente i tre solidi possibili, e la quale va nell'interno del tetraedro dall'uno all'altro eutettico ternario (nel caso nostro ammettiamo da O_2 a O_1).

In fig. 1 $ABHEO_2O_1GFA$ è lo spazio di separazione primaria di cristalli misti (AB); $CGFO_2O_1IC$ è lo spazio di separazione primaria di C; $DHEO_2O_1ID$ è lo spazio di separazione primaria di D.

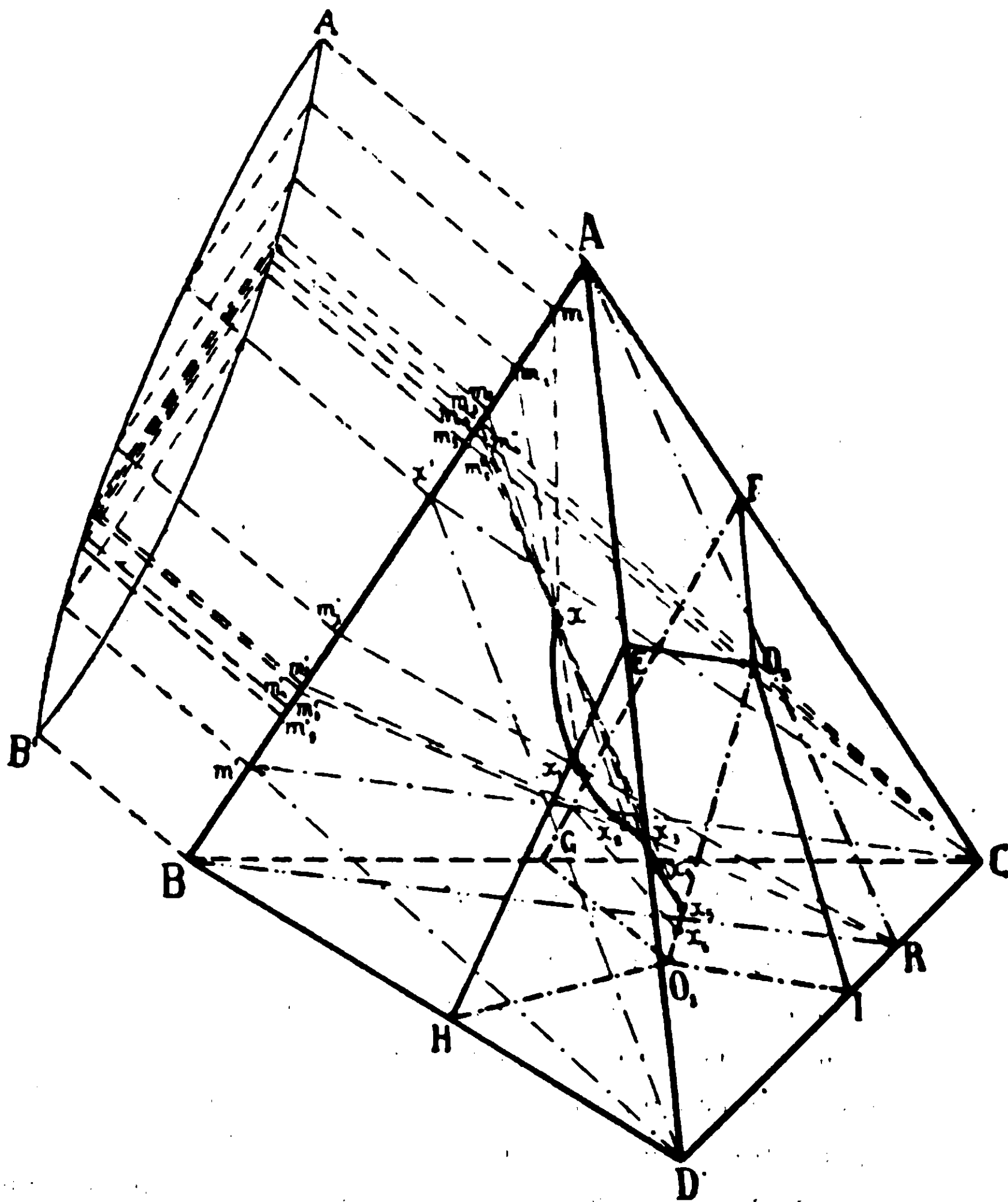



FIG. 1

FGO_1O_2F è la superficie di separazione secondaria di (AB) + C, $O_2O_1IO_2$ quella di C + D, $O_2EHO_1O_2$ quella di (AB) + D.

O_2O_1 è la curva di separazione terziaria di (AB) + C + D.

In un sistema quaternario di questo tipo si presenta la questione del modo come procede la cristallizzazione di un miscuglio contenuto nello spazio di separazione primaria di (AB).

Immaginiamoci dapprima una serie di miscele quaternarie le quali abbiano un contenuto di C e D tale che C e D siano in esse sempre nello stesso rapporto. Hanno questa proprietà tutti i miscugli contenuti in ognuno dei piani che si possono far passare per il lato AB e che vanno a tagliare il lato CD. Così è dei miscugli del piano ABR, nei quali il rapporto tra contenuto in C e contenuto in D è sempre eguale al rapporto inverso delle distanze da R ai due vertici C e D.

Ogni retta del piano ABR uscente da R taglia il lato AB in un punto che dà il rapporto in cui A e B sono contenuti in tutti i miscugli rappresentati dalla retta.

Perciò, se sul piano ABR si tira una parallela al lato AB, il rapporto tra A e B nei miscugli quaternari rappresentati da questa retta è lo stesso che nei miscugli binari rappresentati dalle proiezioni da R di detti punti sul lato AB.

Se si proiettano questi punti sopra un piano AB-t si può costruire per ogni parallela ad AB nel piano ABR un diagramma di corrispondenza liquidi-solidi di aspetto simile a quello del sistema binario AB. Ho detto simile e non eguale, perchè in linea generica si può ritenere che la corrispondenza liquido-solido vada variando a mano a mano che dal lato AB ci si sposta sul piano ABR nell'interno del tetraedro verso R.

Però, per semplificare la discussione, io ammetterò che questo non sia, e che il rapporto $\frac{A}{A+B}$ nel liquido e nei cristalli misti binari rimanga nei miscugli quaternari lo stesso che è nel binario. Questo equivale ad ammettere che il cristallo misto binario in equilibrio con un dato liquido quaternario abbia la stessa composizione del cristallo misto binario in equilibrio con un liquido binario in cui il rapporto tra i due componenti sia lo stesso che nel liquido quaternario. Se perciò si conosce questo rapporto in un miscuglio quaternario qualunque, si può sul diagramma binario AB leggere direttamente la composizione del cristallo misto coesistente.

Studiamo ora la maniera di solidificare di un miscuglio qualsiasi

contenuto nel piano ABR nell'ipotesi che la solidificazione avvenga sempre attraverso a successivi stati di equilibrio. Sia x questo miscuglio di partenza. Quando esso inizia la solidificazione incomincia a separare un cristallo misto della serie (AB), e siccome, mentre questo cristallo misto si depone, il rapporto fra C e D nella parte liquida del miscuglio che va solidificando resta costante, in un primo stadio della solidificazione il punto rappresentativo del liquido si muove rimanendo nel piano ABR. Per trovare le composizioni successive che esso assume, e quindi il suo cammino di cristallizzazione, possiamo operare a questo modo.

Congiungendo R con x, l'intersezione x' di questa retta col lato AB dà il rapporto in cui A e B sono contenuti nel liquido quaternario x. La composizione del cristallo misto binario in equilibrio con un liquido quaternario, in cui il rapporto tra A e B è quello indicato da x, è m: questo valore è ricavato dal diagramma binario AB. L'ultimo cristallo misto binario che si depositerà dal nostro miscuglio quaternario avrà invece la composizione x': perciò durante la solidificazione, mentre il liquido andrà successivamente variando di composizione, e vedremo in che modo, il solido binario varierà di composizione da m ad x'.

Prendiamo ora a considerare alcune composizioni di solido (AB) intermedie tra m e x', e tiriamo delle rette che passino per queste composizioni (punti del segmento mx') e per il punto x che rappresenta la composizione del miscuglio originario. D'altra parte tiriamo da R delle rette che congiungono R con quei punti del lato AB i quali dànno i rapporti in cui A e B si trovano nei liquidi binari in equilibrio con i solidi binari del segmento mx'. Le intersezioni del fascio di rette partenti dai solidi binari e passanti per x con le rette congiungenti R con le composizioni dei rispettivi liquidi binari coniugati dei solidi binari, danno le composizioni che il liquido x va successivamente assumendo nel suo cammino nell'interno del tetraedro.

Come si vede dalla figura, il cammino $xx_1x_2x_3$ che il liquido x percorre nel piano ABR, è una curva con la gobba rivolta verso il vertice rappresentante quel componente che aggiunto all'altro ne abbassa il punto di fusione.

Seguendo questo cammino, il liquido previene in x_3 sulla superficie di separazione secondaria di cristalli misti (AB) + C: qui perciò

nel sistema quaternario in questione, e questo fa sino a solidificazione completa.

Il miscuglio finisce di solidificare quando arriva in x_6, punto di intersezione del piano che passa per DC e per m' - ultimo liquido di possibile coesistenza con il solido x' - con la curva O_2O_1.

Il cammino di solidificazione del miscuglio x nell'interno del tetraedro è perciò $xx_1x_2x_3x_4x_5x_6$: il tratto $xx_1x_2x_3$ viene percorso sul piano ABR, il tratto $x_3x_4x_5$ sulla superficie FGO_1O_2, il tratto x_5x_6 sulla curva O_1O_2.

I miscugli che separano primariamente C o D e arrivano sulle superficie di separazione secondaria di C + (AB) o D + (AB) seguono su queste dei cammini simili a quelli or ora studiati, e che possono essere descritti allo stesso modo.

In un sistema quaternario del tipo rappresentato dalla fig. 1 è interessante stabilire quali sono i miscugli dello spazio di separazione primaria di cristalli misti AB i quali arrivano direttamente sulla curva di separazione terziaria $O_2\,O_1$, e passano perciò direttamente dalla separazione di uno a quella di tre solidi (AB) + C + D.

Le composizioni dei miscugli che hanno questa proprietà possiamo trovarle nella maniera seguente.

Consideriamo il piano ABR in una posisione in cui esso tagli in un punto la curva $O_2\,O_1$: sia l questo punto di intersezione (fig. 2). Proiettando l da R sul lato AB, i' dà il rapporto in cui A e B sono contenuti nel liquido quaternario l.

A mezzo del diagramma binario, come è indicato nella figura, si trova che s è la composizione del solido binario coniugato del liquido binario l', e quindi s è anche il solido binario in equilibrio con qualunque liquido quaternario del piano ABR, il quale, solidificando e separando cristalli misti (AB), pervenga in l. Ora, se i è la composizione della parte liquida di un miscuglio quaternario del piano ABR, il quale arriva direttamente sulla $O_2\,O_1$, e s la composizione del solido in equilibrio, i miscugli del piano ABR i quali presentano separazione terziaria direttamente dopo la primaria debbono essere contenuti tutti sulla congiungente s con l.

Nella figura 2 sono stati disegnati i cammini di cristallizzazione di alcuni dei miscugli rappresentati da punti di questa retta. Come si vede, essi arrivano tutti in l.

Ognuno dei piani ABR che interseca la $O_2 O_1$ contiene adunque una serie di miscugli che arrivano direttamente sulla $O_2 O_1$, e precisamente sul punto intersezione di detto piano con la O_2O_1, e questi sono i miscugli contenuti sulla congiungente il punto di intersezione col punto del lato AB il quale dà la composizione del solido

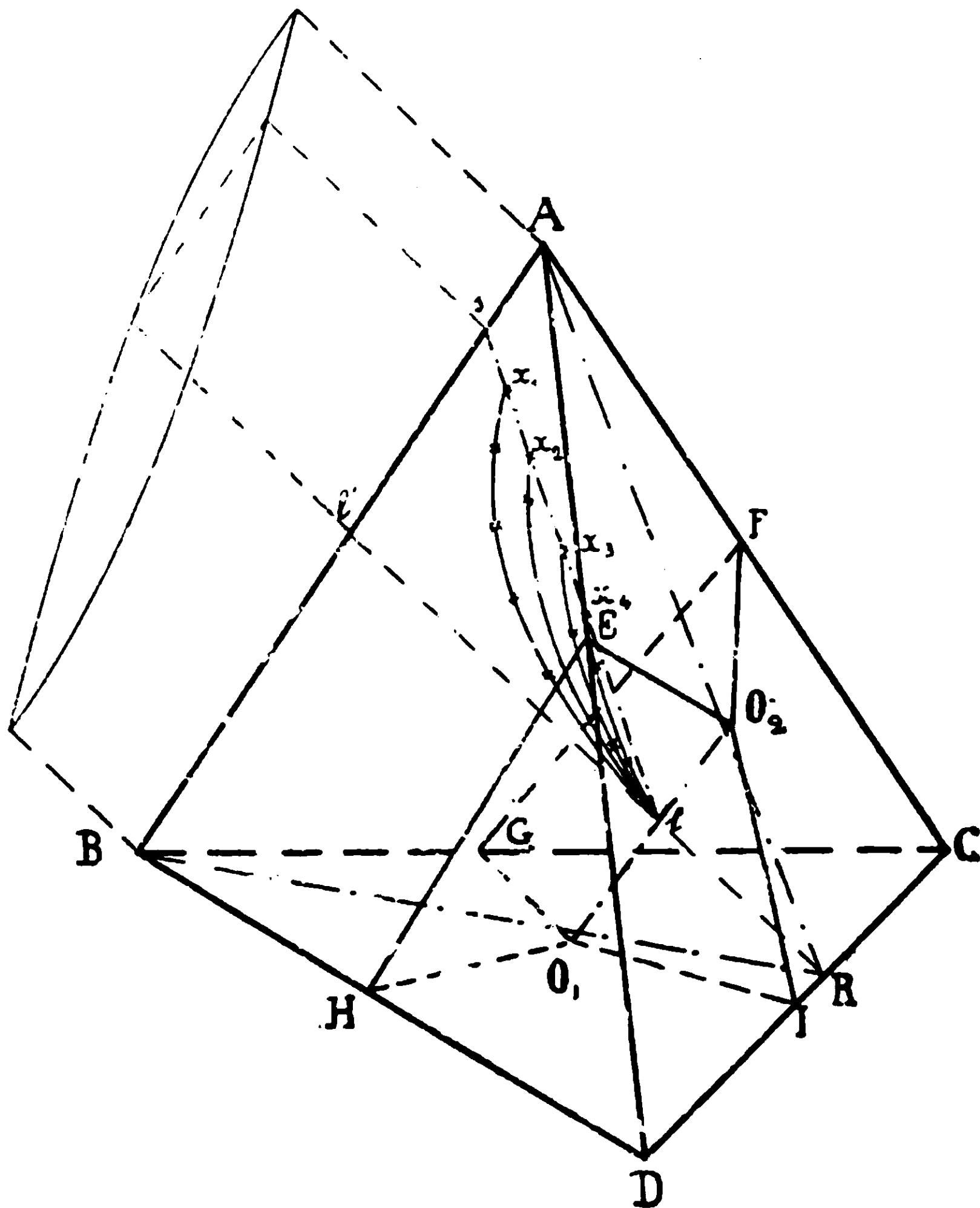



FIG. 2

binario coniugato del liquido binario in cui A e B sono nello stesso rapporto che nel liquido 1.

Se ora immaginiamo di far ruotare il piano ABR attorno ad AB, esso verrà a mano a mano intersecando la $O_2 O_1$ nei successivi punti che la costituiscono, e per ognuna delle posizioni che il piano viene

ad assumere avremo una retta simile alla s I della fig. 2, la quale darà le composizioni dei miscugli che arrivano direttamente sulla $O_2 O_1$.

La successione di tutte queste rette costituirà una superficie rigata. Su questa si troveranno tutti i miscugli quaternari che dopo la separazione primaria presentano direttamente la terziaria.

Questa superficie è disegnata in fig. 3: le singole rette sono state tracciate congiungendo i punti della $O_2 O_1$ con i coniugati di solido sul lato AB. Essa divide in due parti lo spazio di separazione primaria dei cristalli misti (AB): i miscugli dello spazio

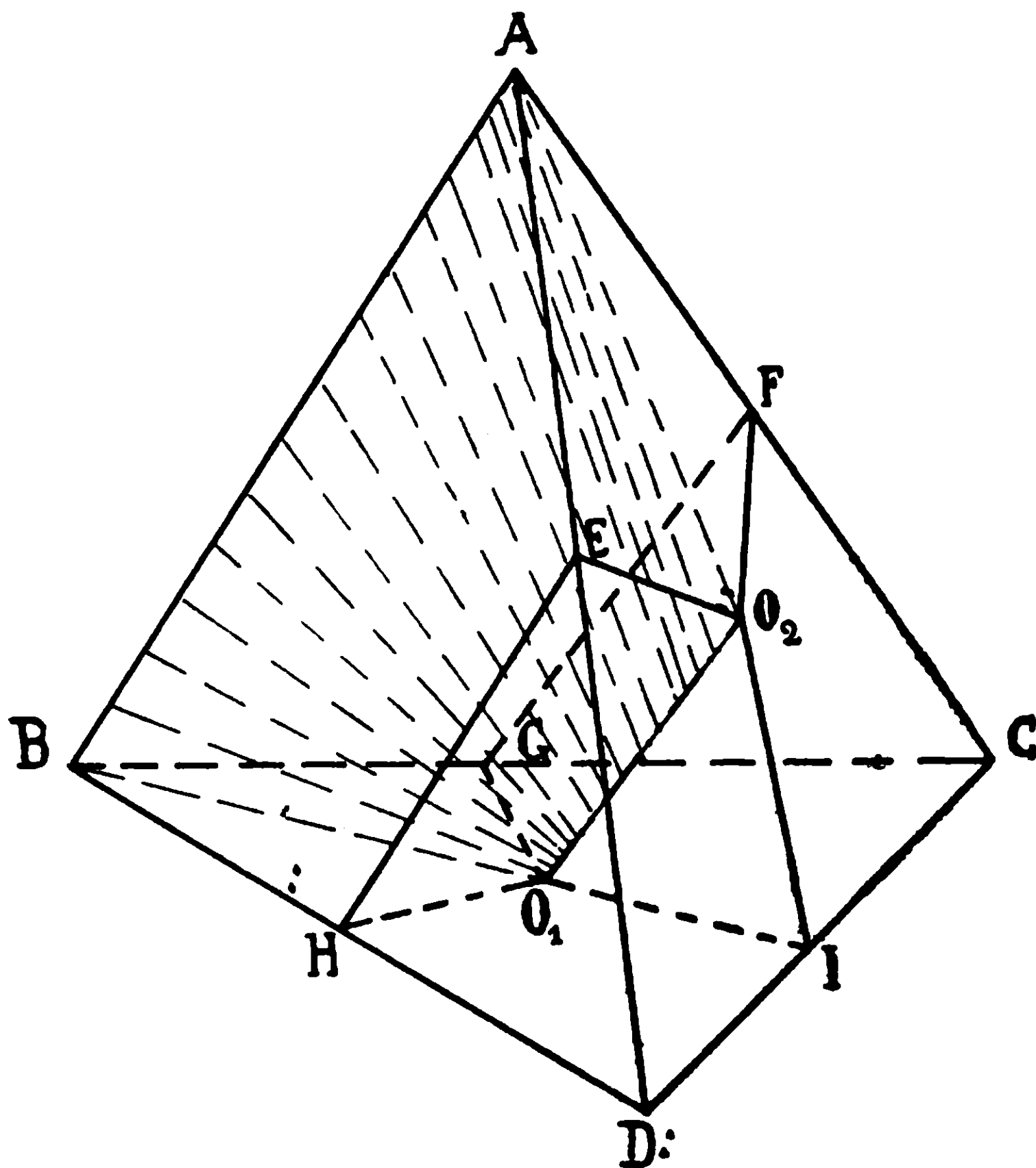



Fig. 3

ABO_1O_2FG dopo la separazione primaria arrivano sulla superficie secondaria FGO_1O_2 dove separano cristalli misti (AB) + C; i miscugli dello spazio ABO_1O_2EH dopo la separazione primaria di (AB) arrivano sulla superficie secondaria O_2EHO_1 dove separano (AB) + D.

La conclusione che si può dedurre da quel che precede è che gli spazi di stato di separazione secondaria, nei quali sono contenuti

miscugli che separano primariamente cristalli misti, hanno una superficie rigata fra quelle che li limitano.

Di questa proprietà, come vedremo, si dovrà fare molto uso in seguito.

In fig. 1 è fatto il caso che uno solo dei sistemi binari limiti componenti il quaternario presenti una serie continua di cristalli misti, e perciò nella separazione secondaria e terziaria si abbia sempre la deposizione di uno o due solidi di composizione fissa assieme ad uno solo di composizione variabile.

In fig. 4 è invece supposto che due dei quattro sistemi binari limiti presentino cristalli misti in serie ininterrotta, e precisamente che così si comportino i due sistemi AB e CD rappresentati da due lati non adiacenti del tetraedro. A questo modo i soli solidi possibili in tutto il campo del tetraedro sono i cristalli misti (AB), e i cristalli misti (CD).

Nel tetraedro si hanno perciò due soli spazi di separazione primaria, e una sola superficie di separazione secondaria. I miscugli dello spazio ABHEFG separano primariamente cristalli misti (AB), e i miscugli dello spazio CDHEFG cristalli misti (CD). Sulla superficie EHGF si separano contemporaneamente cristalli misti delle due serie.

La separazione primaria, sia nel campo dei cristalli misti (AB) che in quello dei cristalli misti (CD), si compie qui allo stesso modo che è stato detto avanti, e cioè i miscugli percorrono nel solidificare cammini sopra piani che passano per lo spigolo che ha per vertici i due componenti che si separano e per la composizione del miscuglio originario. Questi cammini sono delle curve, e possono essere descritti nella maniera avanti detta. Nel caso della fig. 4, se x è il miscuglio originario, esso percorre sul piano ABR che lo contiene un cammino $x\ x_1\ x_2\ x_3$ fino a incontrare in x_3 la superficie EFGH.

Come si muove ora il liquido x_3 su questa superficie?

In x_3, come del resto in tutti i miscugli del piano ABR, C e D sono contenuti nel rapporto dato dalla posizione di R sul lato CD. Ad un liquido binario R della serie CD corrisponde un solido binario n_3, e perciò il primo solido (CD) che si separa da x_3 liquido sarà appunto n_3. Coll'ulteriore procedere della solidificazione sulla superficie secondaria, il solido (AB) varia di composizione da m_3 a x', e il solido (CD) da n_3 a R.

Perciò la composizione totale del solido che si depone viene ora ad essere rappresentata da punti delle rette che congiungono le composizioni dei solidi binari (AB) e (CD) corrispondenti ad uno stesso liquido quaternario. La congiungente solido-miscuglio originario-liquido si appoggia quindi durante la solidificazione su punti di queste

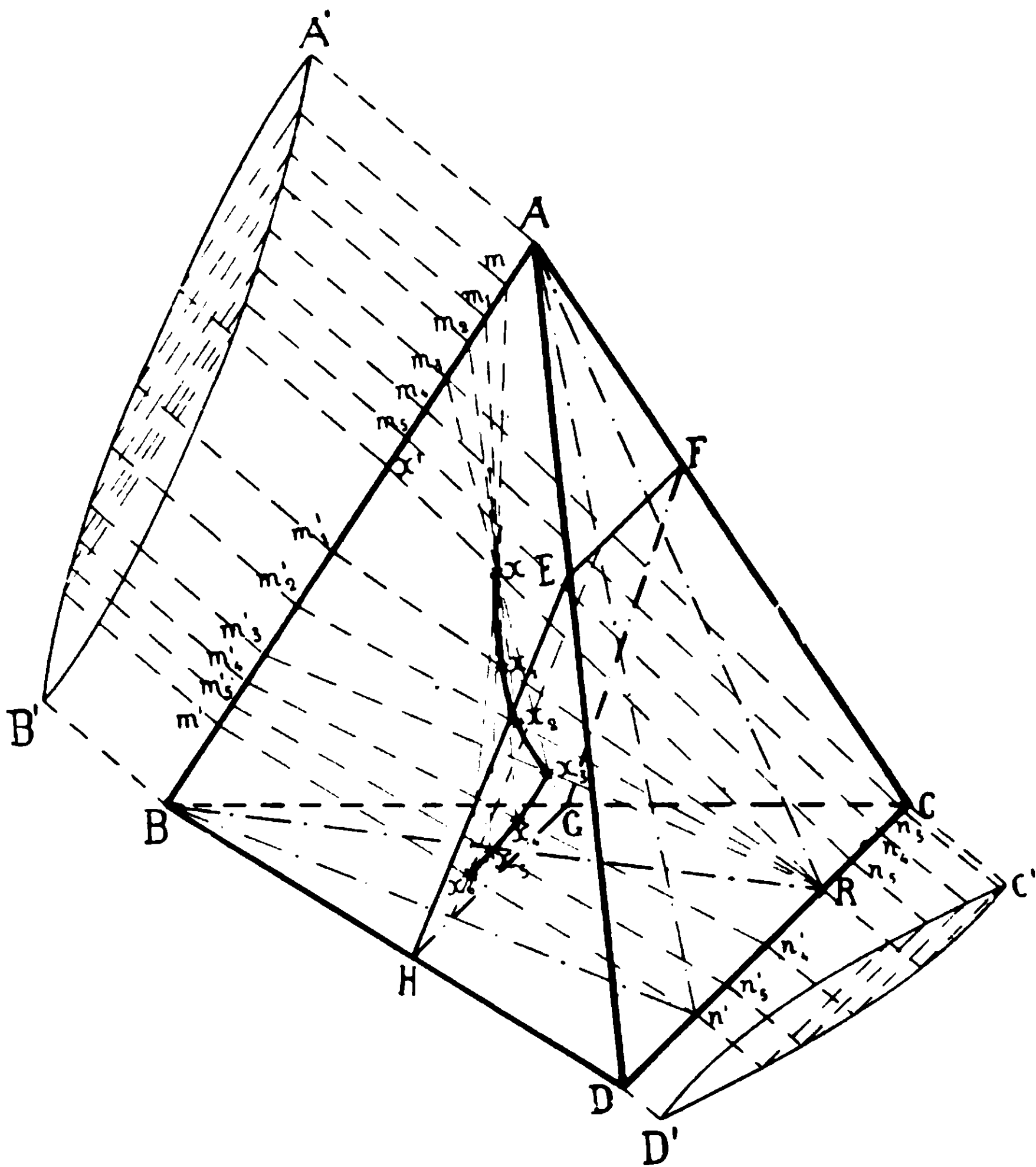



Fig. 4

rette i quali si vanno a mano a mano avvicinando ad x. Quando l'estremo di solido arriva in x, il miscuglio è tutto solido, ed ii cammino del liquido si arresta.

L'ultimo punto del cammino di liquido si trova sulla congiungente la composizione dell'ultimo liquido binario, della serie AB, m',

di possibile coesistenza con x', con l'ultimo liquido binario della serie CD, n', di possibile coesistenza con R.

Il cammino che il liquido percorre sulla superficie EFGH è perciò $x_3x_4x_5x_6$.

Prima di chiudere questa discussione voglio accennare ad altri fenomeni, i quali possono servire a generalizzare le conclusioni fin qui dedotte.

Finora ho supposto che le corrispondenze solido-liquido che esistono nel sistema binario AB si conservino tali e quali nel quaternario: allora O_2 (fig. 1) ha punto di fusione più alto di O_1, e lungo la O_2O_1 la temperatura si abbassa regolarmente verso O_1.

Se invece si suppone che E abbia punto di fusione più basso di H, F di G e O_2 di O_1 e quindi la temperatura si abbassi regolarmente nel senso O_1O_2, allora intervengono fenomeni nuovi. In questo caso i solidi (AB) in equilibrio con i liquidi O_1O_2 debbono contenere più B che non i liquidi, e cioè si ha precisamente il contrario di quel che succede nel sistema binario AB dove sono i liquidi che contengono più B dei rispettivi solidi in equilibrio. Perciò il rapporto tra contenuto in B nel liquido e nel solido che sul lato AB è maggiore dell'unità, deve venire variando a mano a mano che ci si sposta verso l'interno del tetraedro fino a cambiare di segno.

In ognuno dei piani ABR esisterà perciò una serie di miscugli in cui il rapporto tra B contenuto nel liquido e B contenuto nel solido è zero: per i miscugli da una parte di questa serie B ha valore positivo, e per i miscugli dall'altra valore negativo.

Nel piano ABR (fig. 5) supponiamo che sia mn la serie dei miscugli in cui il nostro rapporto è zero. Allora un miscuglio x seguirà nel solidificare un cammino che da x ad x_1 avrà la gobba rivolta verso B, e da x_1 a x_2 verso A.

Le serie mn, di cui ne esiste una su ogni piano ABR, costituiscono nel loro insieme una superficie che divide lo spazio di separazione primaria di (AB) in due parti.

Se nel sistema binario AB si presenta un minimo, allora su ognuno dei piani ABR i miscugli percorreranno cammini che avranno sempre l'incurvatura rivolta verso la congiungente R con il miscuglio corrispondente al minimo sulla AB. Quindi, se il rapporto tra A e B in corrispondenza del minimo non varia spostandosi nel-

l'interno del tetraedro, allora si avranno due soli gruppi di cammini che si volgeranno la gobba; se invece il rapporto viene cambiando, allora, oltre i due gruppi ora indicati, vi sarà una terza specie di cammini di solidificazione, e cioè quelli con l'incurvatura rivolta parte in un senso e parte in senso opposto.

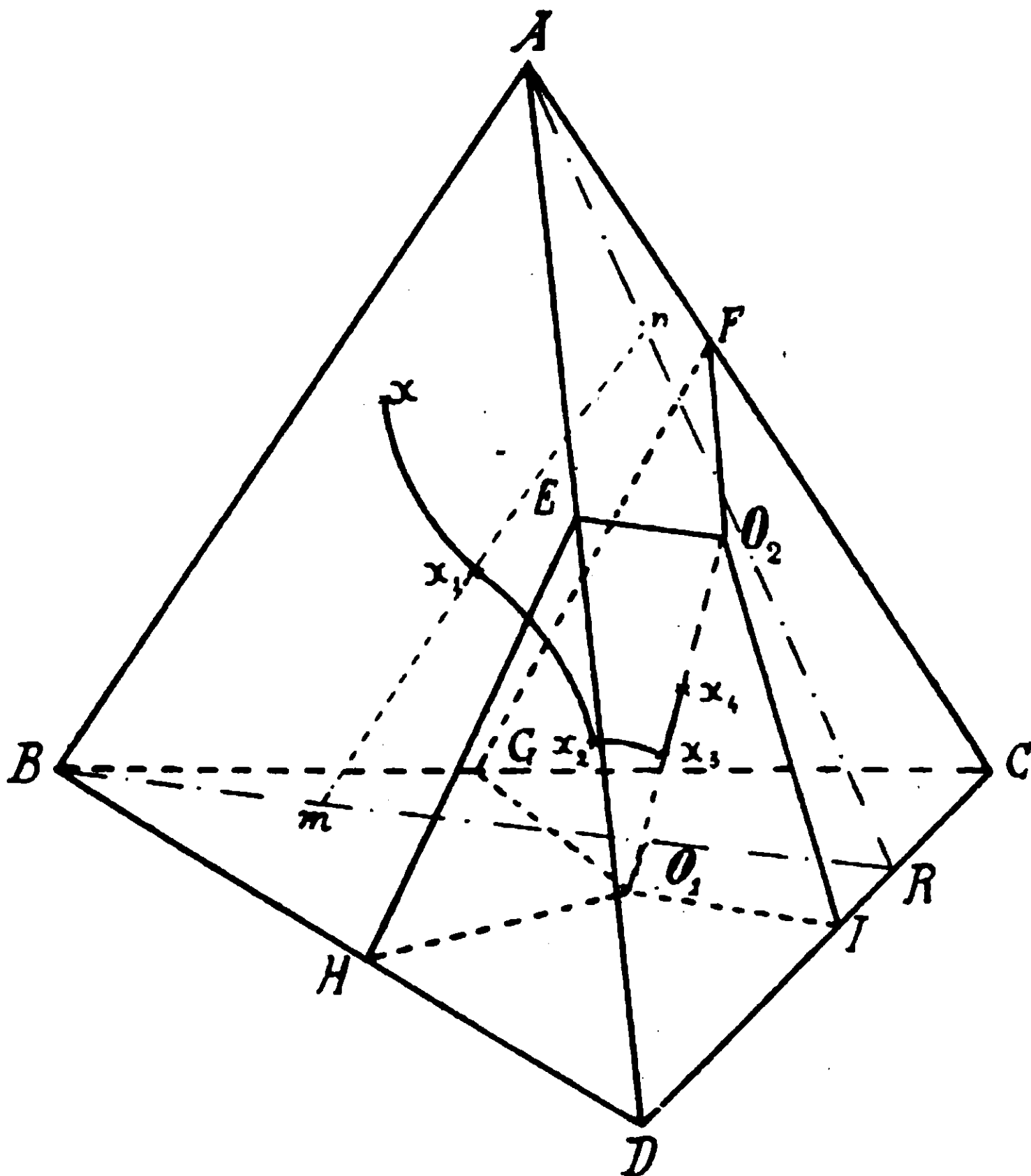



FIG. 5

Quel che succede quando si è in presenza di un minimo ho voluto qui semplicemente accennarlo. Ritornerò fra breve più diffusamente sull'argomento, a proposito delle ricerche a cui ho accennato sulle leghe quaternarie di Ni — Cu — Au — Ag.

Da un liquido quaternario omogeneo si separa un cristallo misto ternario.

Supponiamo ora che, oltre AB, anche AD e BD siano miscibili in tutti i rapporti allo stato solido, e invece AC, BC e DC presentino un eutettico. Ammettiamo pure che l'aggiunta di C non modi-

fichi la miscibilità di ABD, in maniera che le sole fasi solide possibili siano qui cristalli misti (ABD) e C.

Nel tetraedro delle concentrazioni avremo ora due spazi di separazione primaria, uno di (ABD) e uno di C, e solo una superficie di separazione secondaria di (ABC) + C.

In fig. 6 ABDIFG è lo spazio di separazione primaria di cristalli misti (ABD), e CFGI quello di C.

GFI è la superficie di separazione secondaria di cristalli misti (ABD) + C.

In un sistema quaternario di questo tipo si presenta la questione del modo come solidifica un miscuglio contenuto nello spazio di separazione primaria di (ABD).

Per non complicare la discussione ammettiamo, come si è fatto nel caso precedente, che per aggiunta di C non varii la corrispondenza che nel sistema ternario ABD esiste fra liquido ternario e cristallo misto ternario a una data temperatura; cioè ammettiamo che un cristallo misto ternario in equilibrio con un dato liquido quaternario abbia la stessa composizione del cristallo misto ternario in equilibrio con un liquido ternario in cui il rapporto fra i tre componenti sia lo stesso che nel liquido quaternario. Se perciò si conosce questo rapporto in un qnalunque miscuglio quaterna
leggere la composizione del cristallo misto coesistente direttamente sul diagramma ternario ABD.

Sia x il miscuglio quaternario dello spazio ABDIFG del quale vogliamo stabilire il cammino di solidificazione.

La proiezione di x da C sul piano ABD sia x' : x' è allora il miscuglio ternario in cui A,B,D sono nello stesso rapporto che in x. Supponiamo x' liquido e tracciamone sopra ABD il cammino di solidificazione. Come è noto, [1] esso incomincia a solidificare quando viene a toccarlo la linea di liquido della fascia eterogenea che gli si va avvicinando con l'abbassarsi della temperatura. Appena avviene il contatto incomincia a separarsi il solido m, la composizione del quale è data dal punto coniugato di x' appartenente alla linea di solido corrispondente. Abbassandosi la temperatura, la fascia eterogenea si abbassa, ed x' viene a trovarsi dentro la zona eterogenea, per modo che il miscuglio si divide in una parte liquida ed una

[1] Schreinemakers, Zeit. Phys. ch. *52* 524 (1905).

solida, le composizioni delie quali sono date rispettivamente da m'_1 e m_1, essendo $m'_1 x' m_1$ la retta di coniugazione. La solidificazione ha fine quando la linea di solido passa per x', e quindi l'ultimo liquido di possibile coesistenza con x' sarà m'.

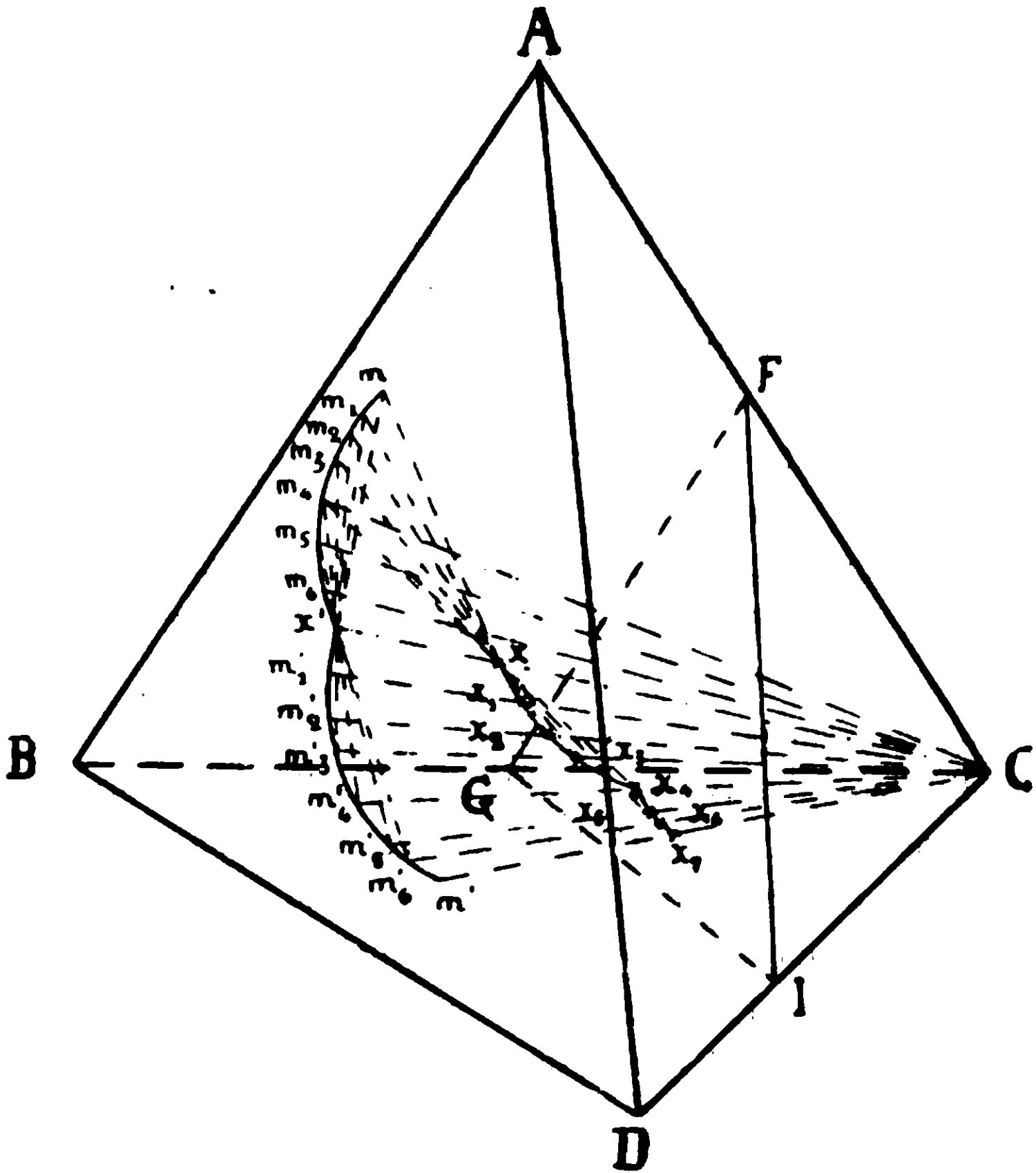



Fig. 6

Perciò il cammino che il liquido x' percorre durante la solidificazione sulla faccia ABD è $x' m'_1 m'_2 m'_3 m'_4 m'_5 m'_6 m'$, e quello del solido coniugato $m\, m_1 m_2 m_3 m_4 m_5 m_6 x'$.

Questi cammini sono disegnati nella figura molto ingranditi per avere una rappresentazione chiara il più che possibile.

Appena x incomincia a solidificare esso depone dunque un cristallo misto ternario m che è il coniugato di x'. Si tratta ora di stabilire come si sposta x nell' interno del tetraedro coll'ulteriore procedere della solidificazione mentre il primitivo cristallo misto m si muove lungo la $m\, m_1 \ldots x'$.

Per trovare questo cammino si può operare a questo modo.

Congiungiamo i punti rappresentanti le composizioni successive di m con x, ed i punti rappresentanti le composizioni dei successivi liquidi coniugati di m con C.

Ciascuna retta m x giace in uno stesso piano con la congiungente C col liquido ternario coniugato di m: ognuna delle rette del fascio uscente da C va perciò ad intersecare la rispettiva mx, ed ognuno di questi punti di intersezione sarà uno dei punti del cammino di solidificazione di x. Infatti ognuno di questi punti è per diritto con x e col punto rappresentante la composizione del cristallo misto ternario in equilibrio col liquido rappresentato dal punto intersezione.

Il nostro liquido x percorre così il cammino x_1 x_2 x_3 x_4, mentre il solido varia di composizione da m a m_4.

In x_4 il liquido perviene sulla superficie di separazione secondaria FGI di (ABD) + C, e qui incomincia a separarsi anche C dal liquido.

Come si sposta ora x_4 sopra FGI?

Il solido complessivo in equilibrio con i liquidi sopra FGI non è più rappresentato da punti della faccia ABD, ma da punti dello spazio interno del tetraedro, i quali si trovano sulle generatrici di una falda conica che esce da C e si appoggia sulla $m_4 m_5 m_6 x'$.

Per trovare perciò le successive composizioni che il liquido assume sulla superficie di separazione secondaria occorre trovare le intersezioni con la superficie FGI del fascio di rette che passa per x, gli estremi di solido delle quali si appoggiano su punti delle generatrici della falda conica sopradetta, i quali si vanno successivamente allontanando dal piano ABD.

Queste intersezioni si possono più semplicemente determinare riflettendo che, siccome noi facciamo l'ipotesi che il liquido quaternario in equilibrio con un solido ternario contenga i tre componenti del solido nello stesso rapporto in cui essi sono contenuti nel liquido ternario in equilibrio con lo stesso solido, le intersezioni con la superficie FGI del fascio di rette per x i cui estremi si appoggiano sulle generatrici della falda conica $C m_4 m_5 m_6 x'$, sono le stesse che le intersezioni delle generatrici della falda conica $C m'_4 m'_5 m'_6 m'$ con la stessa superficie.

Nella fig. 6 sono stati costruiti quattro dei punti di questo cammino e cioè x_4, x_5, x_6 e x_7. In x_7 il miscuglio termina di solidificare. Il cammino totale del miscuglio è perciò $xx_1x_2x_3x_4x_5x_6x_7$: il tratto $xx_1x_2x_3x_4$ viene percorso nello spazio, ed il tratto $x_4x_5x_6x_7$ sulla superficie FGI.

Un miscuglio dello spazio di separazione primaria di C depone prima C, mentre il punto che lo rappresenta si allontana in linea retta da questo vertice. Giunto il punto rappresentativo sulla superficie di separazione secondaria, il liquido percorre qui un cammino che si può stabilire allo stesso modo indicato per i miscugli dello spazio di separazione primaria di (ABD).

Roma - Istituto chimico della R. Università.

Equilibri nei sistemi quaternari.
VIII — Sistemi quaternari con cristalli misti binari con lacuna di miscibilità.

Nota di N. PARRAVANO.

Se i sistemi binari componenti il quaternario non presentano cristalli misti in serie continua, le considerazioni esposte nella nota precedente [1] debbono essere naturalmente modificate.

Non mi fermerò a discutere tutti i possibili tipi di sistemi quaternari con cristalli misti binari a serie interrotta, ma solo ricorderò due dei tipi principali per dare un'idea dei fenomeni che in questi casi si incontrano.

Per non complicare le figure ed i ragionamenti, già per natura loro abbastanza complessi, supporrò, come del resto ho fatto anche prima, e farò in seguito, che le corrispondenze solido-liquido dei sistemi binari si conservino tali e quali nei sistemi quaternari, e che le composizioni delle soluzioni solide sature binarie in equilibrio col liquido alla temperatura del punto invariante binario si conservino le stesse anche a temperature inferiori fino a quella del punto invariante quaternario.

[1] Gazz. Chim. it. *43*. I, 454 (1913).

Studieremo adunque due tipi di sistemi quaternari:

1° con un diagramma binario del tipo V di Roozeboom;

2° con un diagramma binario del tipo IV di Roozeboom [1].

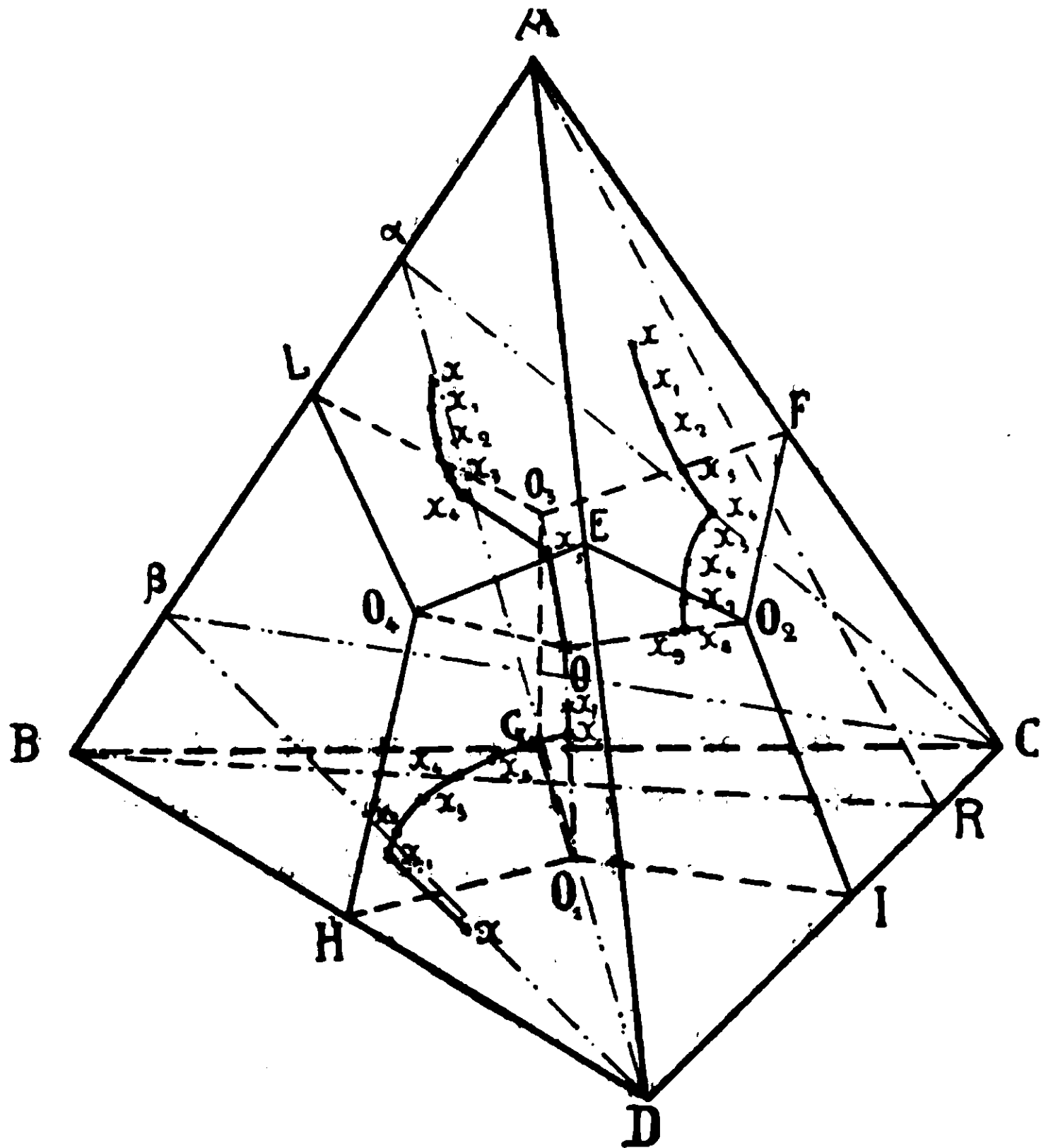



Fig. 1

Lo studio di questi due tipi basterà a darci le norme generali per lo studio di qualunque sistema quaternario con solidi costituiti da cristalli misti binari.

Tipo I.

In un sistema quaternario uno dei sistemi binari componenti presenta cristalli misti, ed il suo diagramma è del tipo V di Roozeboom.

I solidi possibili in un sistema di questo genere sono: cristalli misti saturi α, cristalli misti saturi β, C, D. Si debbono perciò avere quattro spazi di separazione primaria, sei superficie di separazione secondaria, quattro curve univarianti di separazione terziaria e un punto eutettico.

[1] Zeit. Phys. Ch. *30*, 385 (1899).

Gli spazi di separazione primaria non presentano nessuna caratteristica speciale (fig. 1). $ALO_4EO_2FO_3O$ è lo spazio di separazione primaria di α, $BHO_4OO_3LO_4$ di β, $DHO_4OO_2IO_1$ di D, $CFO_3GO_1OO_2I$ di C.

LO_4OO_3, HO_4OO_1, O_2OO_1I, O_3OO_1G, O_3OO_2F, O_4OO_2E sono le superficie di separazione secondaria rispettivamente di $\alpha\beta$, βD, DC, BC, αC, αD.

O_4O, O_3O, O_2O, O_1O sono le curve di separazione terzaria, e O è l'eutettico quaternario.

Se per CD facciamo passare due piani, uno che taglia AB in α e l'altro in β, il tetraedro delle concentrazioni viene ad essere diviso in tre parti: in $DC\alpha A$ sono contenuti i miscugli in cui il rapporto tra A e B è superiore a quello che si ha in α, in $DCB\beta$ i miscugli in cui il rapporto tra B e A è superiore a quello che si ha in β, e nel tetraedro $\alpha\beta DC$ i miscugli nei quali il rapporto tra A e B è compreso tra α e β.

I miscugli del primo spazio non contengono B a sufficienza per formare α saturo, e quelli del secondo A a sufficienza per formare β saturo, e quindi a solidificazione compiuta saranno costituiti rispettivamente di un cristallo misto della serie α o β, e C + D: essi cioè saranno costituiti di tre solidi, e perciò durante la solidificazione essi non arriveranno mai in O, dove I miscugli che vi pervengono depositano tutti e quattro i solidi possibili nel sistema quaternario.

I miscugli del terzo spazio invece contengono A e B in proporzioni tali da poter formare sia α che β saturi, perciò arrivano nell'utettico quaternario, e a solidificazione compiuta risultano costituiti dei quattro solidi α, β, C, D.

A seconda del modo come procede la solidificazione, i miscugli quaternari del nostro sistema si possono dividere in quattro gruppi:

a) dal miscuglio si separa primariamente o α o β, e non si ha separazione quaternaria;

b) dal miscuglio si separa primariamente o C o D, e non si ha separazione quaternaria;

c) dal miscuglio si separa primariamente o α o β e si ha separazione quaternaria;

d) dal miscuglio si separa primariamente o C o D e si ha separazione quaternaria.

Esaminiamo brevemente il comportamento di questi quattro pos-

sibili tipi di miscugli, così riuscirà senz'altro chiara la delimitazione che farò degli spazi di separazione secondaria, terziaria e quaternaria.

Prendiamo a considerare un miscuglio x dello spazio di separazione primaria di α, e contenuto nello spazio $DC\alpha A$ sopra indicato. Nel solidificare esso percorre dapprima un cammino sul piano ABR che lo contiene. Questo cammino è $xx_1x_2x_3x_4$ e si può descrivere con le norme che ho indicato in precedenza (¹). In x_4 il nostro liquido incontra la superficie di separazione secondaria di $\alpha + C$; esso incomincia perciò a deporre anche C e si muove su detta superficie descrivendo un cammino $x_4x_5x_6x_7x_8x_9$ che pure ho stabilito come si può tracciare (²). In x_8 il punto rappresentativo del liquido incontra la OO_2, curva di separazione terziaria di αDC, e perciò incomincia a depositare anche D. Il liquido si muove ora sulla O_2O verso O fino a solidificazione completa.

L'ultimo punto del cammino del liquido sulla O_2O è x_9, ed è contenuto nel piano che comprende tutti i miscugli nei quali il rapporto tra A e B è lo stesso che nel liquido binario AB coniugato del solido binario che contiene A e B nello stesso rapporto del miscuglio originario x.

Un miscuglio di tipo b) è invece il miscuglio x dello spazio di separazione primaria di D. Come si vede dalla figura, esso dapprima si allontana in linea retta da D, incontra in x_1 la superficie secondaria di D e β, si sposta su questa seguendo un cammino $x_2x_3x_4x_5x_6$ che si può tracciare con le norme solite, e da x_6 si muove sulla O_1O fino a x_7, dove finisce di solidificare.

Un miscuglio di tipo c) è indicato in x nello spazio di separazione primaria di α dentro il tetraedro $\alpha\beta DC$. Esso percorre dapprima un cammino incurvato sul piano ABR che lo contiene; giunto in x_4, sulla superficie di separazione secondaria di $\alpha + \beta$, l'α separatosi primariamente è diventato saturo e non varia più di composizione. Perciò il miscuglio continua a solidificare muovendosi lungo l'intersezione del piano ABR con la superficie di separazione secondaria, e questa intesezione segue fino all'incontro della curva di separazione terziaria O_3O. Raggiunta questa, il liquido si muove ora

(¹) Gazz. Chim. it 43. I, 457 (1913).
(²) Id. id. pag. 458.

su di essa, e la percorre fino in O, eutettico quaternario, dove finisce di solidificare.

Un miscuglio compreso nello spazio di separazione primaria di C o D, e dentro il tetraedro $\alpha\beta CD$ appartiene al tipo d). Esso si muove in linea retta da C o da D, e arriva o sulla superficie di separazione secondaria di D e β, o su quella di C e β o di D e α, o di C e α, o di C e D. In qualunque di questi casi, siccome i solidi che si separano hanno composizione fissa, il cammino sulla superficie secondaria è una retta intersezione del piano che passa per le composizioni dei due solidi che si separano e per il miscuglio originario con la superficie di separazione in questione. L'ulteriore cammino è quello dei miscugli del tipo c).

Premesse queste considerazioni sul modo di solidificare dei diversi miscugli, riuscirà ora facile comprendere la limitazione dei campi di separazione secondaria, terziaria e quaternaria.

Separazione secondaria di α e β la presentano i miscugli dello spazio $\alpha O_4OO_3\beta$; di α e C i miscugli compresi nello spazio CO_2OO_3 da una parte, e nell'altro contenuto tra la falda conica αO_3O e la superficie rigata A α-O_2O dall'altra; di α e D i miscugli in DO_4OO_2, e quelli dello spazio compreso tra la falda conica αO_4O e la superficie rigata $A\alpha$-O_2O; di β e C i miscugli in CO_1OO_3 e quelli dello spazio tra la falda conica βOO_3 e la superficie rigata β B-OO_1; di β e D i miscugli in DO_4OO_1 e quelli dello spazio tra la falda conica βO_4O e la superficie rigata βB-OO_1; di D e C i miscugli in DO_2OO_1C.

Questi spazi di separazione secondaria sono adunque limitati da falde coniche e da superficie rigate: le prime sono le stesse di cui si è parlato a proposito dei sistemi quaternari senza cristalli misti, le seconde le stesse di cui ho stabilito la natura e il significato nella nota VII [1]. Ritengo perciò inutile insistere ulteriormente sull'argomento.

Separazione terziaria di $\alpha\beta C$ e di $\alpha\beta D$ la presentano i miscugli contenuti nelle piramidi che hanno rispettivamente per base $\alpha\beta C$ e $\alpha\beta D$ e per vertice O. Separazione di αDC la presentano invece non solo i miscugli della piramide αDCO, ma anche quelli dello spazio $ADC\alpha$: perciò in totale i miscugli dello spazio $A\alpha DCO$. Similmente separazione di βDC la presentano tutti i miscugli dello spazio $B\beta DCO$. Però i miscugli contenuti nelle piramidi αDCO e βDCO presentano

[1] Gazz. Chim. It. *43*, I, pag. 461 (1913).

vera separazione terziaria perchè essi arrivano tutti in O e qui finiscono di solidificare separando quattro solidi, mentre quelli contenuti negli spazi ADCα e BDCβ depositano tre solidi e finiscono di solidificare separando tre solidi senza arrivare in O.

Infine separazione quaternaria la presentano solo i miscugli del tetraedro $\alpha\beta$CD.

Tipo II.

In un sistema quaternario uno dei sistemi binari componenti presenta cristalli misti, ed il suo diagramma è del tipo IV di Roozeboom.

In fig. 2 è rappresentato lo schema di un sistema di questo tipo. $ALO_4OO_2FO_3O$ è lo spazio di separazione primaria di α; $BLO_4HO_1GO_3O$ di β; $CFO_3GO_1IO_2O$ di C; $DHO_1IO_2EO_4O$ di D.

LO_4OO_3 è la superficie di separazione secondaria di α e β; FO_3OO_2 di α e C; EO_2OO_4 di α e D; O_4OO_1H di β e D; O_3OO_1G di β e C; O_2OO_1I di C e D.

O_4O, O_3O, O_2O, O_1O sono le curve di separazione terziaria, e O è il punto invariante quaternario.

Qui occorre premettere alcune considerazioni sui fenomeni che si compiono sulle superficie, sulle curve e sul punto invariante di equilibrio.

Nel punto L del sistema binario AB la reazione che si compie è espressa dall' equazione:

$$\text{liquido L} + \text{crist. } \alpha = \text{crist } \beta;$$

non si ha perciò deposito contemporaneo di α e β, ma consumo di α con formazione di β. Similmente su tutta la superficie secondaria LO_4OO_3 è il cristallo non saturo α che reagisce col liquido per formare β, e sulle curve O_4O e O_3O la reazione che si compie è formazione di β da α e deposito contemporaneo del solido che si depone primariamente nello spazio adiacente.

Perciò nel punto invariante O non si ha deposito contemporaneo di tutti e quattro i solidi del nostro sistema quaternario, ma uno di essi reagisce col liquido, e gli altri tre soltanto si depositano allo stato solido secondo l' equazione:

$$\text{liquido O} + \text{crist. } \alpha = \text{crist. } \beta + \text{crist. C} + \text{crist. D}.$$

La superficie LO_4OO_3 è perciò superficie di trasformazione, le

curve O_4O e O_3O sono curve di trasformazione, e il punto invariante O è punto di trasformazione.

In un sistema quaternario sono possibili punti di trasformazione di tre specie diverse, a seconda della posizione che essi occupano nel tetraedro rispetto all' altro tetraedro i cui vertici sono rappresentati dalle composizioni dei quattro solidi possibili nel sistema che si studia. Nel caso che c' interessa, il punto O è un punto invariante

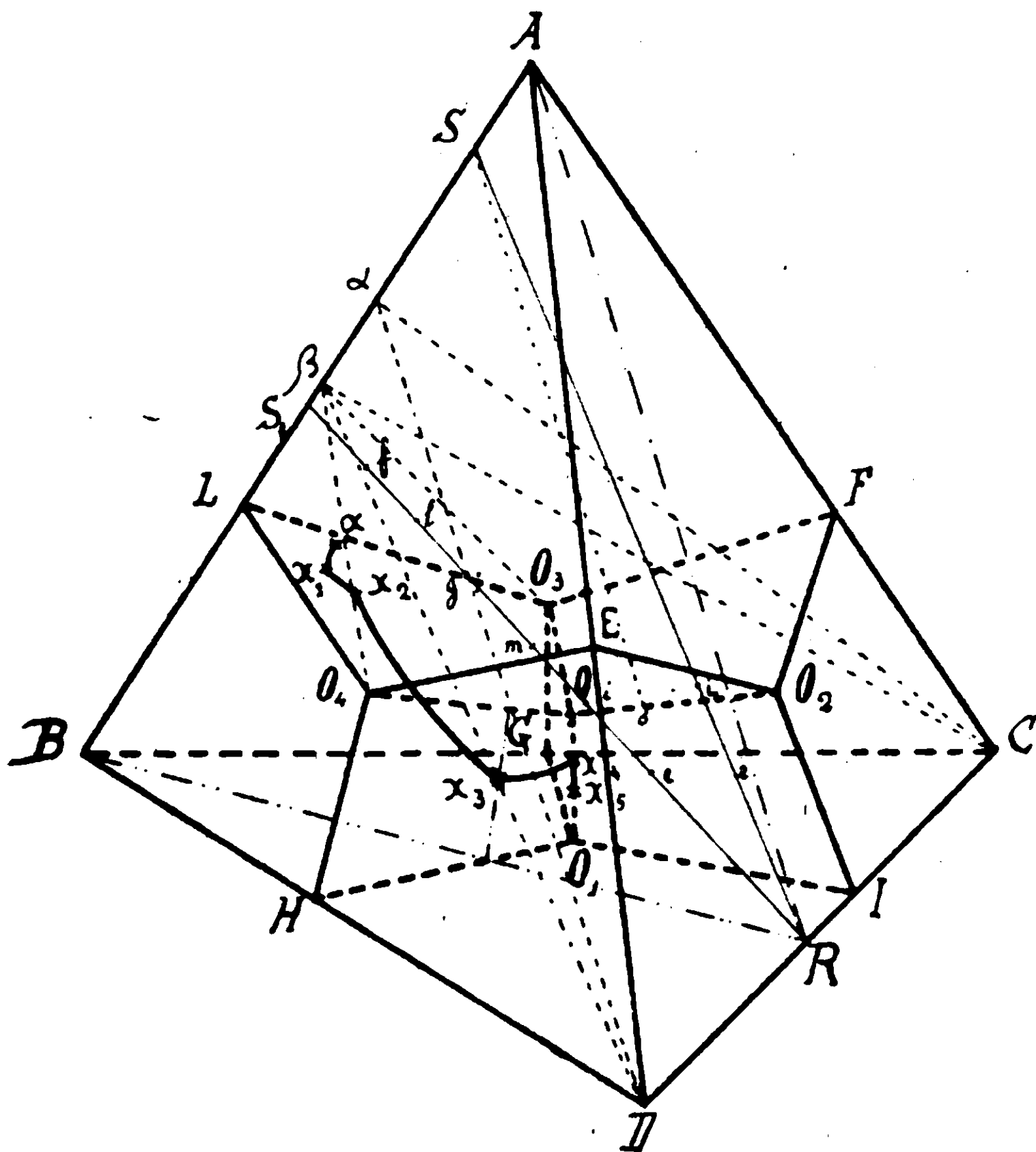



Fig. 2

di primo ordine, come si rileva dalla reazione che in esso si compie e che più sopra è indicata; ed infatti esso si trova all' esterno del tetraedro $\alpha\beta DC$, e al di fuori degli spazi individuati dai piani delle facce e degli angoli solidi opposti agli angoli solidi interni del tetraedro.

Sulla superficie LO_4OO_3, lungo le curve O_4O, O_3O e nel punto O non si ha adunque effettivo deposito di due, di tre e di quattro

solidi; io però le chiamerò egualmente superficie, curve e punto di separazione, intendendo — come è stato sempre fatto in precedenza — per separazione sia l'effettivo deposito che la scomparsa di un solido con formazione di un altro per reazione col liquido.

I punti di fusione dei componenti decrescono da A a D, e O_4, O_3, O_2 hanno punto di fusione superiore ed O_1. Supponiamo pure che le corrispondenze solido-liquido tra solidi e liquidi binari AB si conservino tali e quali in tutto il sistema quaternario, e che le composizioni dei solidi binari saturi α e β restino costanti tra la temperatura del punto invariante binario e quella del punto invariante quaternario.

Studiamo ora come procedono le separazioni primaria, secondaria terziaria e quaternaria dei miscugli dei diversi spazii, tenendo presente che per separazione primaria intendo quella che precede direttamente la secondaria, per secondaria quella che precede immediatamente la terziaria, e per terziaria quella che precede la quaternaria.

La separazione primaria abbiamo già visto come si presenta nei diversi spazi. Passiamo perciò senz'altro allo studio della secondaria.

Separazione secondaria di α e β la presentano i miscugli dello spazio $LO_4OO_3\beta$. Se β fosse dalla parte opposta della superficie LO_4OO_3, lo spazio βLO_4OO_3 sarebbe lo spazio di separazione primaria di β; ma siccome β non è compreso nello spazio $BHO_1GO_3LO_4O$ che contiene i miscugli che separano primariamente β, ne deriva che i miscugli dello spazio $\beta O_4OO_3L\beta$ non possono separare β primariamente, e perciò la separazione secondaria di $\alpha + \beta$ la presentano soltanto i miscugli dello spazio $\alpha O_4OO_3\beta\alpha$ che appartiene al campo di separazione primaria di α.

Un miscuglio di questo spazio solidifica infatti a questo modo. Esso separa dapprima α, e con un cammino incurvato nello spazio di separazione primaria di α arriva sulla superficie $LO_4\,OO_3$. Quando il punto rappresentante la composizione della parte liquida del miscuglio arriva su questa superficie, l'estremo di solido della retta che congiunge la composizione del liquido con quella del solido in equilibrio e passa per il punto rappresentante la composizione originaria del miscuglio si trova sullo spigolo AB in α. L'estremo di liquido si muove ora sull'intersezione del piano $\alpha\beta x$ (essendo x il punto rap-

presentante la composizione del miscuglio originario) con la superficie di separazione secondaria fino ad incontrare la curva di separazione terziaria.

Per tutti i miscugli di questo spazio l'incontro dell'estremo di liquido con la curva di separazione terziaria avviene prima che l'estremo di solido corrispondente sia arrivato in β, cioè prima che tutto il solido α si sia trasformato in β, e perciò la trasformazione continua lungo la linea di equilibrio univariante, mentre contemporaneamente si separa pure dal liquido o C o D.

Nei miscugli quindi di questo spazio, e solo in essi, si ha separazione secondaria (nel senso sopra indicato) di $\alpha + \beta$.

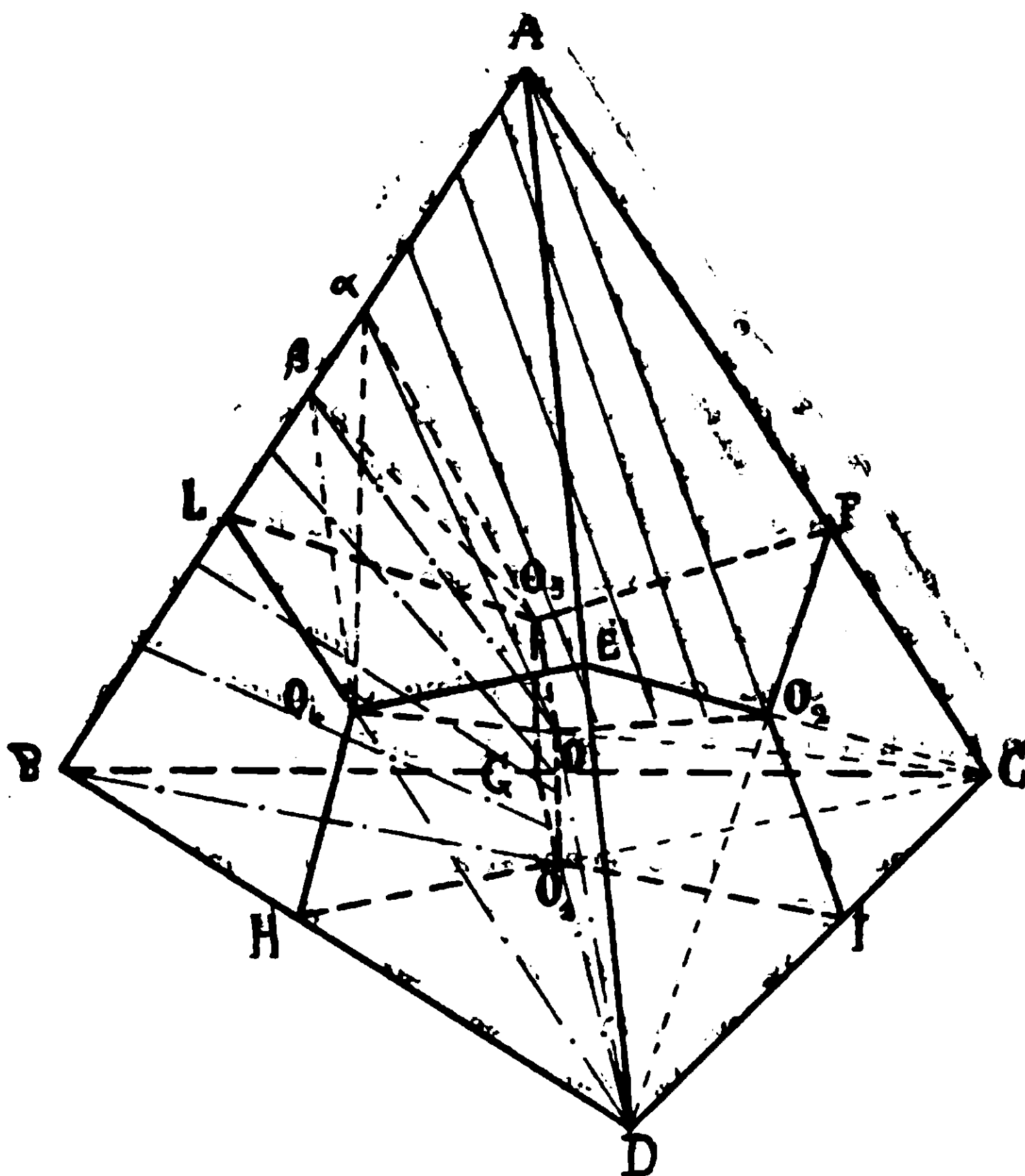



Fig. 3

Del modo come continua la solidificazione sulle curve univarianti ci occuperemo in seguito.

Lo spazio $\alpha O_4 O O_3 \beta \alpha$ si vede chiaramente nella fig. 3, nella quale sono delimitati tutti gli spazi di separazione secondaria.

Separazione secondaria di β e D la presentano i miscugli dello spazio DO_1OO_4H di separazione primaria di D, e quelli dello spazio limitato dalla falda conica βO_4O e dalla superficie rigata che si ottiene facendo scorrere le generatrici con un estremo poggiato sul segmento βB dello spigolo AB e l'altro sulla OO_1 (fig. 3).

Questo spazio appartiene in parte a quello di separazione primaria di β; esso, come si vede, è tagliato in due dalla superficie LO_4OO_3. I miscugli al di sopra di questa superficie appartengono anche allo spazio che ho detto essere di separazione primaria di α; essi perciò separano primariamente α, e dopo un intervallo di trasformazione di α in β sulla superficie LO_4OO_3 abbandonano questa e passano nello spazio di separazione primaria di β. Qui separano β e si muovono con cammino incurvato fino a giungere sulla superficie di separazione di $\beta + D$, cioè sulla superficie O_4OO_1H.

Il cammino di un miscuglio x di questo campo è disegnato in fig. 2; lungo il tratto xx_1 si separa α, da x_1 a x_2 α si trasforma in β, da x_2 a x_3 si separa β, da x_3 a x_4 si depositano $\beta + D$. I singoli tratti di questo cammino sono stati tracciati con le regole ormai note. Il piano ABR disegnato nella figura passa per AB e contiene x; su di esso il miscuglio si muove a partire da x fino ad x_3.

I miscugli del campo di sepazione primaria di D solidificano separando prima D, e muovendosi secondo rette uscenti da D. Arrivano così sulla superficie HO_4OO_1 dove separano secondariamente β e D descrivendo su questa superficie cammini incurvati che si possono tracciare con le norme da me indicate.

Presentano separazione secondaria di $\beta + C$ i miscugli contenuti nello spazio CO_1OO_3G, e nello spazio limitato dalla falda conica βO_3O e dalla superficie rigata che si ottiene facendo scorrere le generatrici con un estremo poggiato sul segmento βB dello spigolo AB e l'altro sulla OO_1 (fig. 3). Questo secondo spazio fa parte dello spazio di separazione primaria di β, ed è diviso in due dalla superficie LO_4OO_3: i miscugli al di sopra di questa superficie separano prima α e poi β, dopo un intervallo di trasformazione su detta superficie.

I cammini di solidificazione sono qui identici a quelli sopra indicati per i miscugli che dànno separazione secondaria di $\beta + D$.

Presentano separazione secondaria di $\alpha + C$ i miscugli dello

spazio CO_2OO_3F, e quelli dello spazio limitato dalla falda conica αO_3O e dalla superficie rigata $A\alpha - O_2O$ (fig. 3).

Dànno separazione secondaria di $\alpha + D$ i miscugli compresi nello spazio DO_4OO_2E di separazione primaria di D , e quelli dello spazio di separazione primaria di α compresi tra la falda conica αO_4O e la superficie rigata $A\alpha - O_2O$.

I miscugli dello spazio di separazione primaria di α percorrono in questo spazio cammini incurvati e pervengono sulle superficie secondarie, dove il punto rappresentativo del liquido solidificante descrive un altro cammino incurvato che si può tracciare seguendo le norme note.

I miscugli invece che separano primariamente o C o D si allontanano da C o da D in linea retta, e poi descrivono un cammino curvo sulla superficie di separazione secondaria su cui rispettivamente arrivano.

Presentano separazione secondaria di $D + C$ i miscugli dello spazio DO_4OO_2C (fig. 3). La solidificazione procede qui nella maniera nota : i miscugli percorrono cammini dati da rette uscenti da C o da D , e pervengono sulla superficie di separazione secondaria. Sopra questa si muovono seguendo l'intersezione di questa superficie col piano che passa per DC e che contiene il miscuglio originario.

Vediamo ora come si compie nei diversi spazi la separazione terziaria.

Separazione terziaria di $\alpha\beta D$ la presentano i miscugli dello spazio $\alpha\beta DO$ (fig. 4), e separazione terziaria di $\alpha\beta C$ i miscugli dello spazio $\alpha\beta CO$.

Consideriamo infatti i miscugli del primo spazio : quel che si dice per essi vale pure per i miscugli del secondo. Essi arrivano o sulla superficie di trasformazione LO_4OO_3 , o sulla superficie di separazione secondaria EO_4OO_2 . Questi ultimi si comprende senz'altro dalla figura che debbono arrivare sulla O_4O e seguirla fino ad O, e per i primi basta riflettere che essi arrivano sulla O_4O prima che l'estremo di solido della congiungente liquido-miscuglio originario-solido sia arrivato in β . Nel momento in cui il liquido arriva sulla O_4O e si inizia la deposizione di D , l'estremo di solido abbandona lo spigolo e si appoggia sulla faccia ACD.

Nel suo successivo spostarsi in questa faccia, l'estremo di solido

arriva sulla βD dopo che quello di liquido è arrivato in O. Perciò essi arrivano tutti in O, dove si completa la trasformazione.

Però non solo i miscugli dello spazio $\alpha\beta D$, ma anche quelli dello spazio βDO_4O arrivano sulla O_4O, e rispettivamente non solo quelli dello spazio $\alpha\beta C$ ma anche quelli dello spazio βCO_3O sulla O_3O. I miscugli di questi spazi appartengono o a quelli che dànno separa-

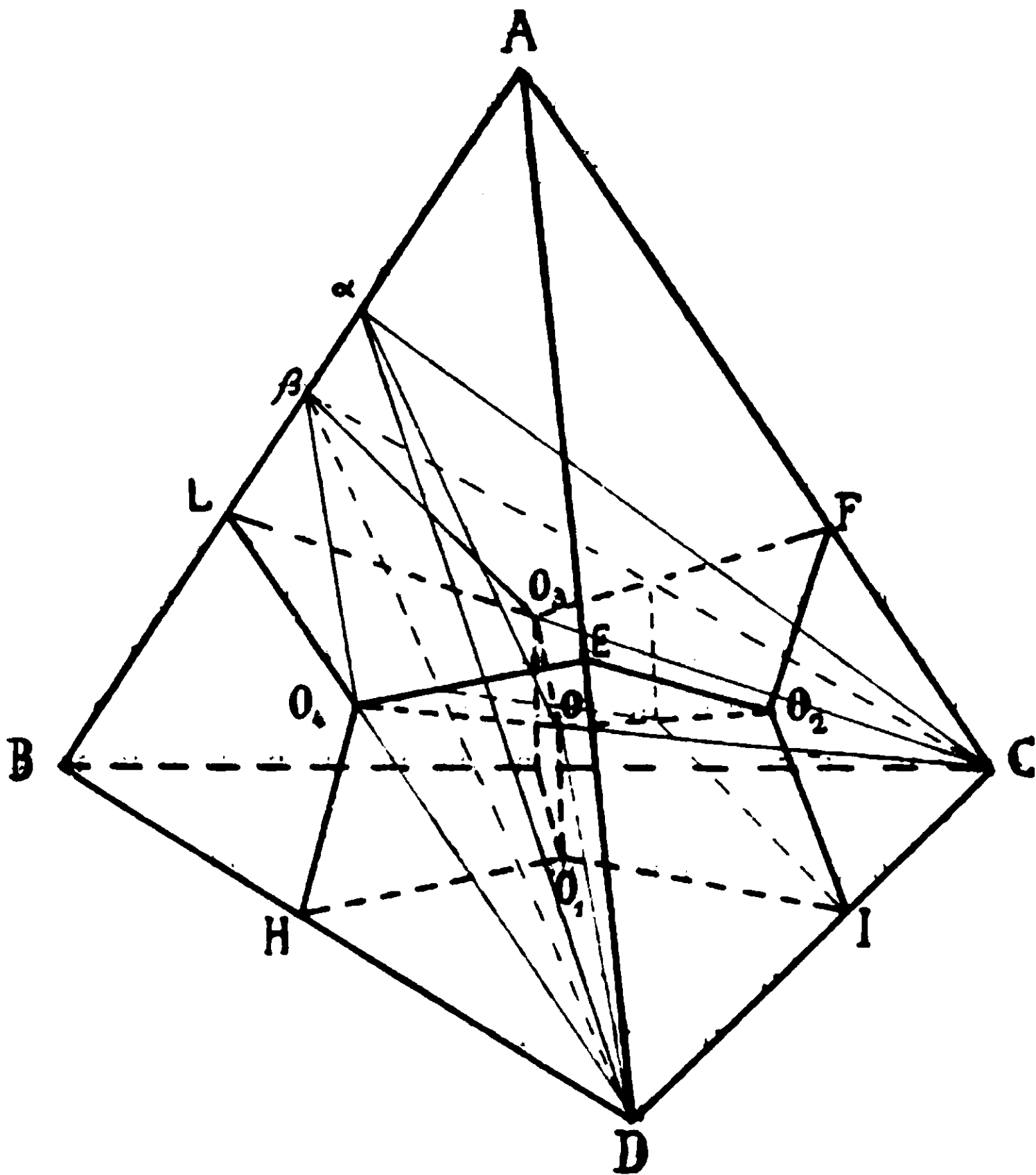



Fig. 4

zione primaria di α, o a quelli che dànno separazione primaria di D o C. Orbene, i primi sono tali che la trasformazione non si completa prima che essi arrivino sulla O_4O, o sulla O_3O, perchè l'estremo di liquido raggiunge l'una o l'altra di queste curve univarianti prima che quello di solido sia arrivato in β, ed i secondi, siccome sono al di sotto del piano βDC, e quindi a solidificazione compiuta debbono essere costituiti di cristalli di β, cristalli di D, e cristalli di C, debbono avere un intervallo di trasformazione di α in β o sulla O_4O, o sulla O_3O.

Però questi miscugli sono tali che l'estremo di solido della congiungente solido-miscuglio originario-liquido, arriva sulla βD e rispettivamente sulla βC prima che l'estremo di liquido corrispondente arrivi in O. Questo significa che la trasformazione di α in β si completa lungo una curva di equilibrio univariante senza che il liquido pervenga in O.

Compiutasi la trasformazione di α in β i solidi presenti nel miscuglio non sono più tre, ma due; l'equilibrio perciò da monovariante che era torna a diventare bivariante, e il liquido abbandona ora la curva univariante e passa sulla superficie bivariante di separazione rispettivamente di $\beta + D$ o di $\beta + C$, e su questa continua a solidificare separando due solidi.

Per queste ragioni i miscugli degli spazi βDO_4O e βCO_3O ho detto che non dànno separazione terziaria di $\alpha\beta D$ e $\alpha\beta C$, pur separando essi questi tre solidi in un certo intervallo durante la solidificazione.

Separazione terziaria di αDC la presentano i miscugli dello spazio αDCO.

Anche qui non sono soltanto questi miscugli che arrivano sulla O_2O: pure quelli dello spazio $A\alpha DC$ separano αDC sulla OO_2. Questi però non contengono B a sufficienza per formare β, e perciò non possono arrivare in O; essi non presentano quindi separazione quaternaria dopo la terziaria, e finiscono di solidificare sulla O_2O.

Dei miscugli dello spazio αDCO ve ne è di due specie: quelli al di sopra e quelli al di sotto del piano βDC. I primi non contengono B in quantità sufficiente a trasformare in β tutto l'A presente nel miscuglio, e perciò arrivano in O, e qui finiscono di solidificare; i secondi invece contengono un eccesso di B rispetto a β, e perciò, dopo un arresto di trasformazione in O, quando tutto l'α è diventato β, abbandonano O e continuano a solidificare lungo la OO_1 separando βDC.

Infine separazione di βDC la presentono i miscugli dello spazio βDCO.

Le tre piramidi αDCO, $\alpha\beta DO$, $\alpha\beta CO$, costituiscono nell'insieme un solido $\alpha\beta DCO$, il quale è diviso in due parti dal piano βDC; al di sopra c un tetraedro il quale comprende i miscugli che, dopo la separazione terziaria dei tre solidi dello spazio di separazione terziaria a cui appartengono, arrivano in O e qui finiscono di solidificare; al

di sotto si ha invece una piramide, e appunto la piramide sopra indicata di separazione terziaria di βDC. Questo significa che i miscugli della piramide βDCO presentano prima uno delle tre separazioni terziarie $\alpha\beta D$, $\alpha\beta C$, αDC, e, dopo un intervallo di trasformazione nel punto invariante O, abbandonano questo e passano sulla curva OO_1 di separazione terziaria di βDC.

Oltre i miscugli della piramide βDCO separano βDC anche tutti gli altri ai di sotto del piano βDC e compresi nello spazio βBDC. Di questi, quelli contenuti negli spazi βDO_4O e βCO_3O abbiamo visto che completano la trasformazione di α in β lungo le curve di trasformazione prima di arrivare in O, abbandonano quindi le curve, e separando due solidi sulle superficie secondarie arrivano sulla OO_1 e la seguono sino a solidificazione completa; quelli fra la falda conica O_4OO_3 e la superficie di trasformazione LO_4OO_3 abbiamo già visto come arrivano sulla OO_1 (fig. 2); quelli degli spazi di separazione primaria di β, D e C arrivano prima sulle superficie di separazione secondaria, e di qui sulla OO_1.

Separazione quaternaria, come si può dedurre da quel che ho detto sin qui, la presentano solo i miscugli contenuti in $\alpha DC\beta O$.

*
* *

A meglio chiarire le considerazioni sopra esposte credo opportuno esaminare il comportamento dei miscugli di una sezione qualunque del nostro tetraedro. Questo sarà utile per chi vorrà intraprendere lo studio sperimentale di un sistema quaternario che abbia le caratteristiche del qui discusso, giacchè potrà indicare il metodo da seguire nella ricerca.

Consideriamo una sezione del tetreadro compresa nel piano sezione che passa per AB e taglia lo spigolo DC: sia, ad es., ABR (fig. 2) la sezione di cui vogliano studiare il comportamento.

In fig. 5 sono riportate le intersezioni del nostro piano sezione con le diverse superficie singolari che delimitano i vari campi di stato del tetraedro. LO'_4 è l'intersezione con la superficie di trasformazione LO_4OO_3, O'_4E' è l'intersezione con la superficie di separazione secondaria EO_1OO_2, e O'_4H' quella con la superficie O_4HO_1O; O'_4O', $O'p$, $O'q$, sono le intersezioni rispettivamente con le falde coniche DO_4O, DOO_1, DOO_2; $\beta O'_4$ e $\alpha O'_4$ sono le intersezioni con le falde coniche βO_4O e αO_4O; βn e αn sono le intersezioni con le facce βDO

e αDO che appartengono rispettivamente alle piramidi βDCO e αDCO; nR è l'intersezione con la faccia DCO delle stesse piramidi, e αR e βR sono le intersezioni con le facce αDC e βDC del tetraedro $\alpha\beta$DC

FIG. 5

Se per una serie di piani sezioni si conoscesse la posizione di queste linee singolari, si conoscerebbe senz'altro il diagramma del sistema quaternario. Per stabilire queste linee singolari bisogna, come è noto, ricorrere allo studio di miscugli che si trovano su sezioni rette della sezione triangolare. Nel caso in discussione voglio perciò mostrare quale sarà il comportamento di due sezioni rette della sezione triangolare disegnata in fig. 5, e cioè delle sezioni rette SR e S_1R.

Incominciamo con la sezione SR. Il diagramma che riproduce schematicamente il comportamento di tutti i miscugli di questa sezione è quello della fig. 6.

La SR, come si vede dalla fig. 2, attraversa due spazi di cristallizzazione primaria: quello di α e quello di D. Perciò nei miscugli da S ad i (fig. 5) la solidificazione si inizia con la separazione di α, in quelli da i ad R con la separazione di D. Siccome a partire da S e da R la separazione rispettivamente di α e di D si inizia da mi-

scugli sempre più poveri gli uni di A e gli altri di D, le temperature iniziali di cristallizzazione di tutti i miscugli della nostra SR debbono trovarsi su due rami di curva i quali s'incontrano in i, che rappresenta un miscuglio che incomincia a solidificare separando i due solidi $\alpha + D$.

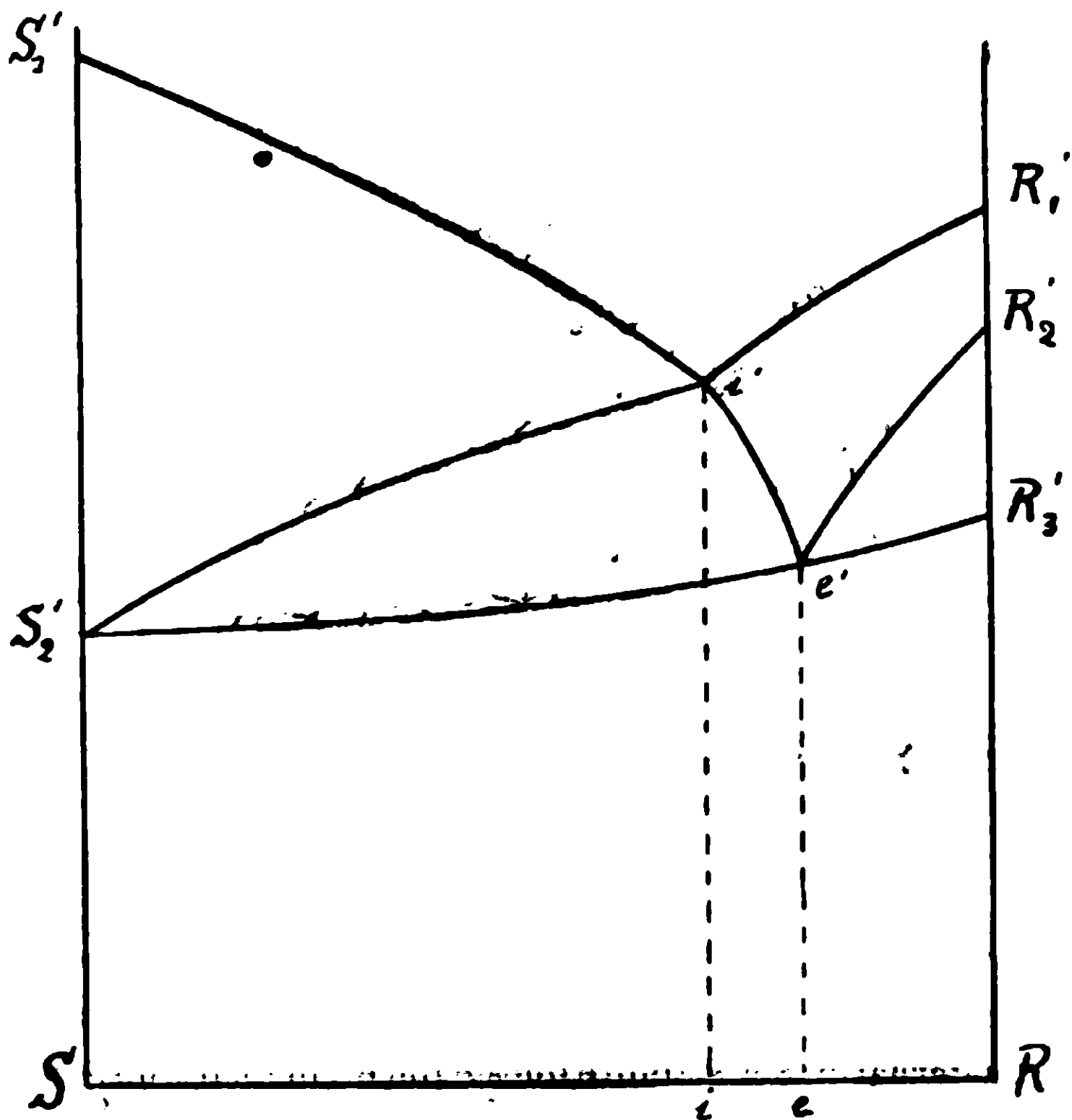



Fig. 6

Tutti i miscugli da S ad e si trovano nello spazio di separazione secondaria di $\alpha + D$: essi perciò iniziano la separazione secondaria dando $\alpha + D$. Il miscuglio che tende al limite S fa parte di una delle generatrici della superficie rigata $A\alpha - O_2O$: perciò, dopo la separazione di α, senza dare separazione secondaria, esso inizia la separazione di tre solidi in s, sulla O_2O. Tutti gli altri invece da S ad i arrivano prima sulla superficie O_4EO_2O dove separano $\alpha + D$, e separando questi due solidi arrivano sulla O_2O dove danno $\alpha + D + C$. La separazione di $\alpha + D$ si inizia in tutti questi miscugli a temperature sempre più alte, le quali crescono dalla temperatura di separazione terziaria di S a quella iniziale secondaria di i, perchè essi

portano il liquido da cui si inizia la separazione di due solidi su punti della EO_4OO_2 che stanno tra s ed i (fig. 2).

Da i ad e i miscugli separano secondariamente pure $\alpha + D$ a temperature che si vanno abbassando fino ad e, dove la separazione terziaria incomincia subito dopo la primaria. Infatti i liquidi di questi miscugli dai quali si inizia la separazione secondaria di $\alpha + D$ variano di composizione da i alla proiezione di e da D sulla O_2O; perciò essi vanno impoverendosi in percentuale complessiva di $A + D$, e le temperature a cui si inizia la separazione di $\alpha + D$ debbono quindi venire abbassandosi. Da e ad R la temperatura di inizio di separazione secondaria sale di nuovo fino a quella dell'eutettico binario I.

La SR si trova tutta nello spazio $A\alpha DC$, dove, come si è visto, i miscugli che vi sono contenuti danno separazione dei tre solidi $\alpha + D + C$, ma non arrivano in O. I miscugli della nostra retta sezione debbono perciò finire tutti di solidificare sulla OO_2, e le temperature a cui si inizia la separazione terziaria vanno salendo in modo continuo da S a R.

Il diagramma di una sezione retta di questo tipo è perciò abbastanza semplice. Le cose invece cambiano notevolmente, ed i fenomeni diventano molto più complicati se il vertice S si sposta da A verso R (fig. 5).

In fig. 7 è riportato il diagramma di una sezione S_1R.

In fig. 5 sono segnate con le lettere f, l, g, m, i, e, le intersezioni della retta S_1R con le intersezioni sopra ricordate del piano ABR con le diverse superficie singolari nell'interno del tetraedro. Considerando attentamente i fenomeni che si compiono negli spazi delimitati dalle superficie di qui la nostra retta attraversa le intersezioni si può comprendere come è stato costruito il diagramma della fig. 7.

La solidificazione primaria, allo stesso modo che nella fig. 6, si inizia su due rami di curva che si incontrano in i. Da S_1 ad i è α che si separa per primo, da i ad R è D.

I miscugli da S_1 a g, dopo la separazione primaria, si portano sulla superficie di trasformazione dove iniziano la trasformazione di α in β: essi arrivano su questa superficie a temperature che si vanno successivamente abbassando. La temperatura più bassa è quella corrispondente ad O'_4, intersezione del piano sezione con la O_4O, dove arriva il miscuglio g.

I miscugli da g ad i si trovano invece nello spazio di separazione secondaria di $\alpha + D$: essi perciò si portano sulla superficie

EO_4OO_2, e precisamente su punti ai quali corrisponde una percentuale complessiva di A + D sempre maggiore quanto più ci si sposta da g verso i. Essi perciò iniziano la separazione secondaria a temperature che vanno successivamente crescendo, fino a raggiungere la temperatura iniziale di solidificazione di i.

I miscugli tra i ed e separano pure secondariamente α + D, ed i liquidi dai quali in ognuno di questi miscugli si inizia la separazione secondaria vanno successivamente impoverendosi in percentuale complessiva di A + D (essi variano da i alla proiezione di e da D sulla O_2O), e perciò le temperature iniziali di separazione secondaria si vanno abbassando fino a quella iniziale di separazione terziaria che corrisponde alla detta proiezione di e.

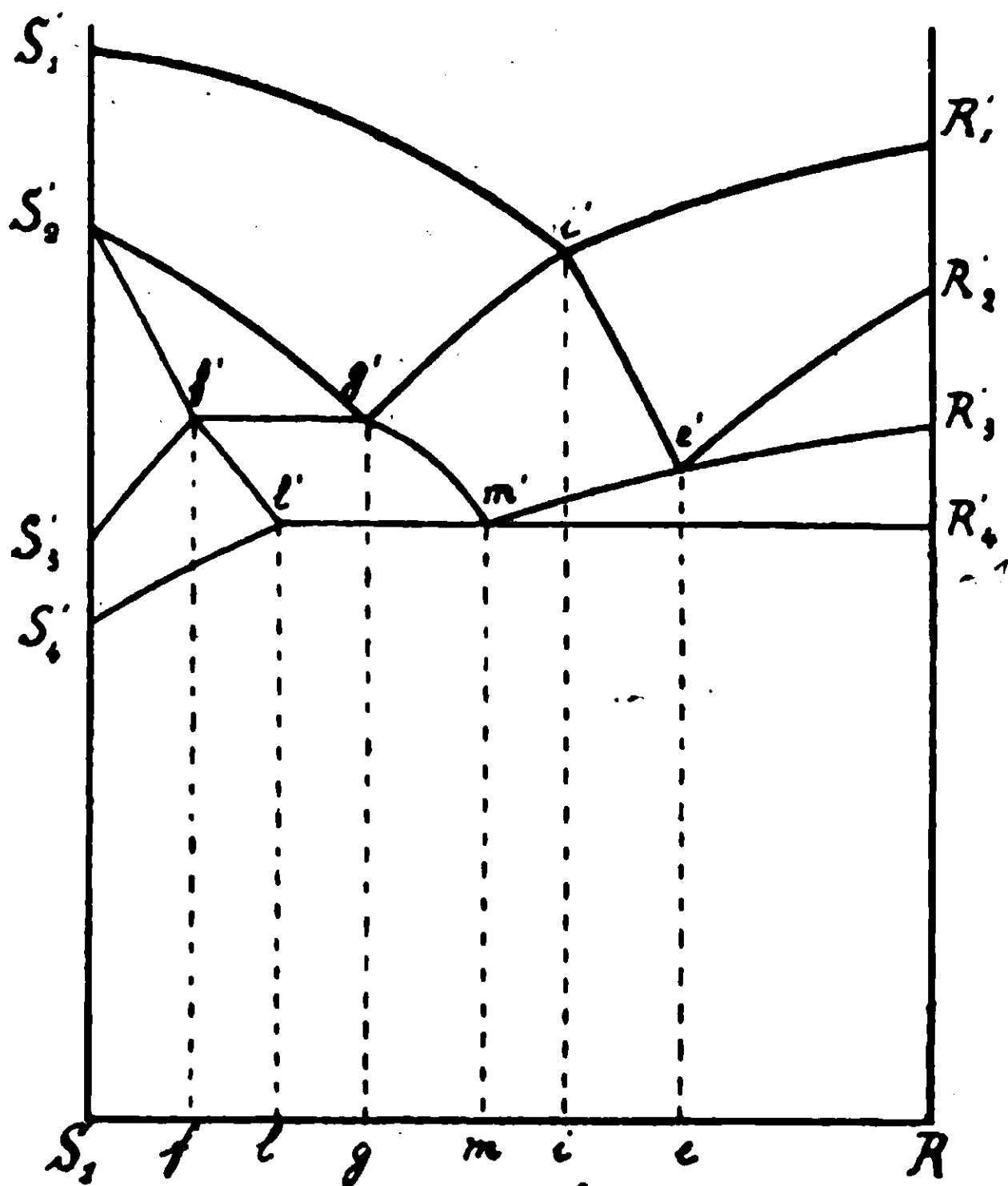



Fig. 7

I miscugli da e ad R separano secondariamente D + C, e le temperature iniziali di separazione si vanno ora innalzando fino a quella dell'eutettico binario I.

Vediamo ora come procede oltre la solidificazione dei diversi miscugli.

I miscugli tra S_1 ed f, dopo un intervallo di trasformazione sulla LO_4OO_3, abbandonano questa superficie, e separano prima β e poi $\beta+D$ sulla superficie secondaria O_4HO_1O. Essi iniziano la separazione di β a temperature che si abbassano da S'_2 a f', e la separazione di $\beta + D$ a temperature che si innalzano da S'_3 a f'.

I miscugli tra f e g iniziano tutti la separazione terziaria in O'_4, e perciò tutti alla stessa temperatura. Di essi però, quelli tra f ed l completano la trasformazione sulla O_4O, e quindi iniziano la separazione secondaria di $\beta + D$ sulla O_4HO_1O a temperature che si vanno abbassando da f' a l' (temperatura del punto invariante di trasformazione).

I miscugli tra g ed m sono compresi nello spazio di separazione secondaria di $\alpha + D$ e di separazione terziaria di $\alpha + \beta + D$. Essi quindi si portano sulla O_4O, e in punti di questa i quali da O'_4 si vanno sempre più avvicinando ad O: perciò la separazione terziaria si inizia a temperature che si vanno successivamente abbassando fino a quella del punto invariante di trasformazione.

I miscugli tra m ed R danno invece separazione terziaria di $\alpha + D + C$ sulla O_2O, e arrivano su questa in punti sempre più lontani da O e compresi tra O ed O_2. Perciò le temperature di separazione terziaria debbono qui salire in modo continuo da m' a R'_3, e la curva $m'R'_3$ deve in e' toccare il punto d'incontro dei due rami ie' e $e'R'_2$ di separazione secondaria, perchè e è quel miscuglio il quale arriva direttamente sulla O_2O dopo la separazione primaria di D.

Vediamo da ultimo come ha fine la solidificazione dei nostri miscugli.

I miscugli da S ad l finiscono di solidificare sulla OO_1 separando $\beta + D + C$. Essi arrivano su questa curva in punti sempre più lontani da O_1O, e quindi a temperature sempre più alte. Queste temperature vanno da S'_4 a l', perchè il miscuglio l è il primo che arriva in O.

Tutti gli altri miscugli sono contenuti nello spazio $\alpha\beta DCO$. Essi perciò arrivano tutti in O, dove si compie la trasformazione di α in β, e siccome essi si trovano tutti al di sotto del piano βDC, dopo che tutto l'α si è trasformato in β essi continuano e terminano la solidificazione sulla OO_1. La fine della solidificazione si inizia perciò per tutti essi alla temperatura del punto invariante.

Noto un numero sufficiente di queste sezioni rette opportunamente scelte, si può dunque arrivare a stabilire il diagramma della sezione piana del tetraedro presa a considerare. Come dalla conoscenza dei diagrammi di queste sezioni si possa poi risalire al diagramma del sistema quaternario non lo starò qui ad indicare, sembrandomi che questo debba facilmente riuscire, a chi ne abbia interesse, dopo quanto son venuto fin qui esponendo.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Sulla storia della Spettrochimica
Nota di K. v. AUWERS.

Nel Marzo di quest'anno ([1]), in una Nota dello stesso titolo, il Prof. Nasini si è occupato della necrologia da me dedicata a Brühl ([2]). Il Nasini è di opinione che, in questo scritto, io « non sempre sia stato nel vero » nel giudicare i lavori di lui, dubita che io li abbia studiati, e rimprovera in due punti gli studiosi tedeschi.

Infatti egli scrive, prima: « specialmente per parte degli uomini di scienza tedeschi, anche quando si occupano proprio della storia dell'argomento, si cade in veri errori di fatto », e dopo: « Un tempo si rimproveravano gli scienziati francesi di non conoscere che la letteratura dei lavori francesi; sembra che adesso questo rimprovero possa indirizzarsi agli uomini di scienza tedeschi ».

A questi rimproveri così gravi e tanto poco comuni sembra che il Nasini sia stato indotto dalla credenza sua personale che in Germania non sia stata apprezzata come merita la parte che egli ha avuto nello sviluppo della spettrochimica.

È inutile dire che per gli studiosi tedeschi la nazionalità di un autore non entra affatto come elemento di giudizio dei suoi lavori, e che lo stesso naturalmente essi pensano che fanno gli scienziati di altre nazioni. Basterà perciò respingere come ingiuste le osservazioni generiche del Nasini, tanto più che recentemente F. Eisenlohr nell'opera « Spektrochemie organischer Verbindungen » ([3]) ha messo fortemente in rilievo i meriti del Nasini in questo campo.

([1]) Gazz. chim. ital., 43, I, 274.
([2]) Berichte d. d. ch. Ges. 44, 3757.
([3]) Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart. 1912.

Io dovrò perciò soltanto provare brevemente che non sono stato ingiusto nei riguardi dei lavori del Nasini.

Debbo premettere due cose. In primo luogo nello stretto spazio di una necrologia non ho potuto fare una storia estesa della spettrochimica, ma nella esposizione dell'opera del Brühl ho dovuto ricordare i lavori di altri autori solo in quanto era necessario per comprendere e giudicare le ricerche del Brühl; in secondo luogo, prima di scrivere la necrologia, ho studiato i lavori del Nasini — per quel che mi sembrava che essi mi interessassero — non nei brevi resoconti tedeschi, ma, finchè possibile, nell'originale italiano. Certo è stato questo un compito difficile per me che, purtroppo, non comprendo bene l'italiano. Non era perciò da escludersi che avessi trascurato dei dettagli o ne avessi addirittura interpretato falsamente il significato, sebbene tutti i punti importanti di cui mi era rimasto dubbio il senso me li fossi fatti tradurre da persone che conoscevano l'italiano meglio di me. Però anche ora, dopo aver riguardato ancora una volta gli scritti del Nasini, trovo che non ho commesso nessun vero errore, ma che solo in diversi punti ho giudicato l'importanza delle cose ed il legame tra di esse in maniera differente da lui.

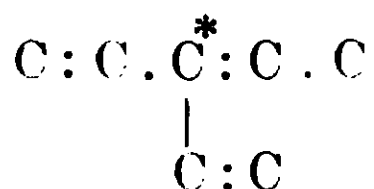
Per non dilungarmi troppo non mi occuperò delle considerazioni del Nasini circa la posizione di lui e del Brühl riguardo alla questione della dispersione, perchè il Nasini, a quanto pare, su questo punto non solleva obiezioni notevoli alla mia esposizione.

Anche io ho riconosciuto che qui il Nasini si è messo sulla via giusta prima del Brühl. Neppure c'è bisogno che io parli delle depressioni ottiche nei composti eterociclici, o dell'origine del termine tecnico « esaltamento », perchè questi ed altri dettagli non sono ricordati in quella necrologia. Profitto però volentieri dell'occasione per confermare che il fenomeno della depressione ottica nel tiofene, furano e sostanze simili è stato stabilito dapprima dal Nasini, e che il Brühl con le sue osservazioni non vi ha aggiunto nulla di notevole. Perciò il reclamo di priorità che ha elevato già da tempo il Nasini su questo riguardo contro il Brühl è giusto.

Diversamente stanno le cose, a mio parere, per quanto riguarda il punto di cui il Nasini maggiormente si lagna con me. Io avevo scritto che l'influenza ottica della *coniugazione* era stata sospettata già da Gladstone, ma da questi non riconosciuta esattamente ; che

questo merito invece spetta a Eykman, e che in seguito il Brühl ha mostrato la generalità del fenomeno e l'utile che se ne può ricavare per il riconoscimento di delicate differenze di costituzione. Invece il Nasini attribuisce a sè quel riconoscimento, allo stesso modo che crede di essere stato egli a introdurre nella scienza il concetto dell'esaltamento ottico.

Le cose stanno a questo modo. Gladstone (1) nel 1881 aveva espresso l'idea che il carbonio possedesse almeno tre diverse rifrazioni atomiche, e cioè 5.0, 6.0 o 6.1, e circa 8.8. Il valore 6.0 o 6.1 dovrebbe spettare agli atomi di carbonio collegati con tre valenze ad altro carbonio, come, per es., sono gli atomi di carbonio medi di un aggruppamento C : C . C : C, in cui la quarta valenza è saturata da un altro elemento qualunque. Il valore più alto 8.8 fu invece da Gladstone attribuito agli atomi di carbonio collegati esclusivamente con atomi di carbonio, e precisamente con quelli i quali hanno per valore della rifrazione atomica 6.0 o 6.1. Questa condizione è soddisfatta nell'atomo di carbonio con asterisco dell'aggruppamento

$$\mathrm{C : C . \overset{*}{C} : C . C}$$
$$\mathrm{|}$$
$$\mathrm{C : C}$$

come, per es., succede nello stirolo, nell'anetolo, nell'alcool cinnamico e nella naftalina. Questi composti, come è noto, sono caratterizzati da un più o meno forte esaltamento ottico.

Per provare sperimentalmente l'esattezza dell'ipotesi di Gladstone, il Nasini (2) nell'85 preparò alcuni derivati del benzene con catena laterale non satura, nelle molecole dei quali manca quell'aggruppamento, e cioè il fenato d'allile, il paracresolato d'allile, e l'idrocarburo $C_6H_5 . CH_2 . CH : CH . CH_3$. Lo studio ottico di questi corpi indusse il Nasini nell'idea « che si possa con qualche certezza concludere che l'unione di una catena non satura al nucleo del benzolo fa aumentare notevolmente la rifrazione e la dispersione, quando tale unione avviene per l'atomo di carbonio non saturo; quando invece il gruppo laterale si salda al fenile per un atomo saturo non si nota aumento alcuno: la rifrazione del composto è la somma delle rifrazioni dei componenti ».

Niente indica che il Nasini abbia allora intravisto in queste sue

(1) Proc. Roy. Soc. *31*, 328

(2) Rend. Acc. Lincei, vol. I, serie IV.

conclusioni qualche cosa di fondamentalmente nuovo: anzi egli interpreta le sue osservazioni esclusivamente come conferma dell'ipotesi di Gladstone, perchè egli prosegue dicendo: « In altri termini i fatti sembrano appoggiare l'ipotesi di Gladstone in quanto che si nota aumento di rifrazione e dispersione quando uno o più di quei tali atomi di carbonio si trovano in un composto ». In ultimo il Nasini afferma ancora che la regola di Gladstone è esatta solo in senso qualitativo; ed infatti egli scrive: « ma del resto poi non vi è proporzionalità alcuna tra il numero di quegli atomi e gli aumenti nella rifrazione ».

Precisamente in questo senso è compilato il riassunto che Dennstedt ha fatto di questo lavoro del Nasini nei Berichte d. d. chemischen Gesellschaft [1].

Se il Nasini fin da allora avesse riconosciuto l'importanza dei fatti da lui stabiliti, indubbiamente egli avrebbe continuato a studiare l'argomento, cosa che invece non ha fatto. Invano ho fatto ricerche ancora una volta nei lavori del Nasini degli anni successivi: in nessun punto ho trovato che egli abbia avuto in mente di stabilire se la regolarità da lui sospettata sussistesse per un maggior numero di composti, e si potesse in qualche modo utilizzare nelle ricerche chimiche. Solo incidentalmente nell'86, avendo trovato nell' isosolfocianato di fenile rifrazione e dispersione anormalmente alte, egli dice che « questo fenomeno è assai analogo » alla osservazione precedente [2]. Ma dopo questa osservazione incidentale egli ha abbandonato di nuovo l'argomento.

Sopratutto il Nasini non ha mai tentato di sfruttare praticamente quelle notevoli regolarità per determinazioni di costituzione, come spesso il Brühl ha fatto in maniera magistrale con le sue osservazioni. Certo un pensiero di questo genere doveva essere ben lontano dalla mente del Nasini, se nell' 84 egli aveva già riassunto i risultati finali delle sue estese ricerche ottiche [3] eseguite assieme a Bernheimer con le parole: « Dai fatti questo solo sembra risultare con evidenza: che la rifrazione molecolare dei composti organ[illegible] cresce quanto più il composto va facendosi ricco in carbonio; ma i valori

[1] Vol. XVIII. R. pag. 255 (1885).

[2] Rend. Acc. Lincei — Memorie della classe di sc. fis., pag. 622.

[3] Rend. Acc. Linc. — id. id. [3], *18*. Seduta del 4 maggio. (1885); Gazz. Chim. it. *15*, 59, (1885).

numerici degli aumenti non stanno in nessuna relazione semplice coi cambiamenti avvenuti nelle formule di struttura ».

In questa opinione il Nasini è rimasto fermo per anni, giacchè nell'87 egli chiude una nota (1) ripetendo le stesse parole, e anche nell'89, alla fine di un articolo « Sullo stato attuale delle teorie riguardanti il potere rifrangente dei composti organici (2) », egli ripete per la terza volta quelle parole come espressione del suo intimo convincimento.

Questa tesi così insistentemente formulata come quintessenza delle ricerche spettrochimiche equivale a negare le regole spettrochimiche trovate dal Brühl, le quali si erano già dimostrate buone in molti casi. Si comprende perciò come il Brühl abbia vivamente combattuto quella tesi, e come parimente egli non abbia dapprima riconosciuto il valore delle osservazioni del Nasini.

Le cose cambiarono solo quando tra la fine dell'89 e il principio del 90 comparvero le note ricerche di Eykman (3) sugli allil- e propenil-derivati aromatici. Senza riferirsi all'ipotesi di Gladstone, Eykman con un materiale di 18 sostanze dimostrò in modo convincente che la spettrochimica è uno squisito sussidio per differenziare con sicurezza le due serie di composti isomeri, e determinare la costituzione delle singole sostanze (4).

Solo con questi eccellenti lavori, a mio giudizio, fu per la prima volta portato a conoscenza dei chimici quel che noi oggi chiamiamo « coniugazione », e questi fnrono messi in grado di comprenderne l'importanza per la Spettrochimica pratica. Parimente non v'ha dubbio che il Brühl solo dai successi di Eykman fu spinto a continuare le ricerche su questo argomento. Queste lo portarono a riconoscere che, in maniera generica, nelle molecole cicliche ed acicliche, gli aggruppamenti C : C . C : C , C : C . C : O e simili esaltano la rifrazione e de-

(1) Rend. Acc. Linc. — id. id. vol. III 1° sem., pag. 128.
(2) Palermo, Tipografia delio Statuto.
(3) Berichte d. d. ch. Ges. *22* 2736; *23* 856.
(4) Se l'autore olandese ha conosciuto o no i lavori originali di Nasini non si può dedurre con sicurezza dalle sue pubblicazioni; egli infatti riporta alcuni dati di Nasini, ma non ne cita i lavori, o si riferisce solo ad una nota di Brühl (Lieb. Ann. *235* I [1886], in cui le ricerche di Nasini sono estesamente discusse.

pressione molecolare, e così si sviluppò negli anni successivi la dottrina della Spettrochimica; ma di questo non dobbiamo occuparci [1].

Malgrado le proteste del Nasini sono perciò convinto che nella necrologia del Brühl, dove si poteva accennare solo ai punti essenziali, la storia è esposta esattamente, ed al Nasini nessun torto è stato fatto.

Farò in ultimo una osservazione generica per chiarire ancora meglio il mio pensiero.

La scienza deve al Nasini e collaboratori un numero straordinario di osservazioni ottico-chimiche, le quali costituiscono un materiale importante e conserveranno un valore duraturo. Inoltre con la sua critica il Nasini più volte, come ad es. nella questione della dispersione, ha indubbiamente contribuito a chiarire le cose, e a questo modo egli ha lavorato al progresso della chimica ottica. Ma egli, per ii suo troppo forte scetticismo, spesso non è riuscito a riconoscere legami effettivamente esistenti tra costituzione e comportamento ottico, avendo attribuito molto maggiore importanza alle anomalie anzichè alle regolarità. Perciò, secondo il mio giudizio, per osservazioni isolate fatte occasionalmente e di cui non ha proseguito lo studio, non può ora il Nasini pretendere si dica che egli ha introdotto idee

[1] La descrizione che Eisenlohr nella sua « Spektrochemie » (pag. 96-101) dà dello sviluppo storico delle nostre conoscenze sulla influenza ottica della coniugazione, differisce in alcuni punti dalle opinioni da me qui manifestate, ed io non posso perciò accettarla integralmente.

Voglio però solo correggere un vero errore di Eisenlohr. Questi scrive: « Questa posizione di eccezione — quello cioè dei sistemi con nuclei benzenici condensati — secondo l'opinione primitiva di Gladstone dovrebbe dipendere dal fatto che al carbonio spettano equivalenti notevolmente maggiori quando tutte le sue valenze sono saturate da altro carbonio, idea questa che si è dimostrata insostenibile. Invece Gladstone in una seconda occasione ha detto qualche cosa di molto esatto su queste anomalie, perchè egli ha supposto che potevano essere i doppi legami collegati direttamente col nucleo benzenico, come p. es. succede nello stilbene, a produrre questi valori elevati. Tuttavia Gladstone non ha coltivato questo concetto; anzi pare che in seguito egli se ne sia allontanato ». Ora questa seconda idea Gladstone effettivamente non l'ha mai manifestata, neppure nei lavori citati da Eisenlohr: Proc. Roy. Soc. *31* (non *32*), 327 (1881); Phil. Mag. [5] *11*, 54 (1881); Journ. Chem. Soc. *45*, 241 (1884). Invece è di Gladstone solo l'ipotesi sopra discussa, e sulla quale egli più volte ritorna [v., p. es., Proc. Roy. Soc. *42*, 406 (1887)].

L'errore di Eisenlohr pare sia derivato dall'esposizione di Rimbach (Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie I, 3, pag. 608-609).

importanti nella scienza, quando egli ha contrastato i concetti fondamentali della spettrochimica tanto aspramente, come appunto dimostrano le sopracitate sue parole.

Con tutto il rispetto per l'opera del Nasini, secondo me non si può dubitare che la spettrochimica non si sarebbe sviluppata fino a diventare quel valido sussidio che essa oggi è per la chimica pura, se si fosse fatto strada il concetto del Nasini che tra costituzione e comportamento refrattometrico delle sostanze organiche non esistono rapporti numerici esatti. Brühl invece seppe afferrare con occhio sicuro l'essenza vera delle cose nella confusione e molteplicità dei fenomeni, seppe persistere tenacemente nelle conoscenze acquisite malgrado le contradizioni apparenti, e seppe trovare nuove regole nelle eccezioni. Perciò egli, malgrado vari singoli errori, deve essere considerato come il vero creatore della Spettrochimica, anche se a costituire questa hanno contribuito vari altri studiosi, di cui non sempre il Brühl ha esattamente apprezzato i meriti.

Greifswald — Chemisches Institut.

Determinazione volumetrica dell'acido ipofosforoso e degli ipofosfiti.

Nota di L. MARINO e A. PELLEGRINI

(Giunta il 10 gennaio 1913)

I metodi proposti per la determinazione volumetrica dell'acido ipofosforoso non sono numerosi, giacchè la sua resistenza all'ossidazione è maggiore di quella che ci si attende dall'insieme del suo comportamento. Con acido vanadico infatti, con acido molibdico, con acido cromico e anche con acqua ossigenata non si ottengono affatto risultati soddisfacenti, giacchè, quando non intervengono reazioni secondarie, o la reazione non è completa, o la fine di essa è così poco netta che conduce facilmente ad erronei risultati.

Amat [1] aveva proposto, per dosare l'acido ipofosforoso, di ossidarlo ad acido fosforico con permanganato in soluzione acida e di titolare l'eccesso dell'ultimo con acido ossalico nel modo solito. Presein-

[1] C. R. 111, 676 (1890).

dendo però dall'instabilità dei risultati, dovuta al fatto che non in tutte le condizioni si giunge ad ossidare completamente, la fine della reazione è assai incerta a causa del precipitato bruno che quasi sempre si origina.

Rupp e Finck [1] si occuparono della determinazione volumetrica dell'acido ipofosforoso in presenza dell'acido fosforoso, notando che, il comportamento di quello è diametralmente opposto alla sua velocità di ossidazione la quale, lentissima in soluzione alcalina, cresce in soluzione acida in proporzione del grado di dissociazione degli acidi aggiunti. Essi consigliano perciò di lasciare l'acido ipofosforoso o l'ipofosfito da principio in soluzione solforica con I $^{N}/_{10}$ in eccesso per circa 10 ore e poi dosare con iposolfito; neutralizzare quindi con bicarbonato di sodio in piccolissimo eccesso ed aggiungere di nuovo soluzione di iodio. Dopo aver lasciato in riposo per un'ora o un'ora e mezza si può titolare nuovamente con iposolfito.

Con la prima titolazione si arresterebbe l'ossidazione ad acido fosforoso, con la seconda si otterrebbe acido fosforico. I risultati che si ottengono sono però sempre un po' più alti per motivo che traccie dell'acido fosforoso si ossidano anche in soluzione solforica.

A. Sievert [2] adopera, per rititolare l'eccesso di iodio nella soluzione alcalina di bicarbonato, l'acido arsenioso perchè il tiosolfato conduce a falsi risultati, come del resto Ruff e Seroch [3] avevano già riconosciuto. Fa egli inoltre notare che è possibile abbreviare il tempo necessario per l'ossidazione completa dell'acido ipofosforoso con iodio facendola completare in una boccia a pressione per la temperatura di circa 70°. L'ossidazione è allora terminata in 30 minuti. L'impiego di una boccia a pressione non dà però in modo facile la sicurezza analitica richiesta nel caso in cui non si conosca la quantità di acido ipofosforoso presente.

In modo semplice e rapido si può dosare invece l'acido ipofosforoso se si effettua l'ossidazione con permanganato in soluzione alcalina secondo il processo già indicato da uno di noi a proposito dell'ossidazione dell'acido selenioso [4] con permanganato $^{N}/_{5}$.

(1) Arch. d. Pharm. 240 (1902) 663. — Berichte d. deutsch. Chem. Gesellsch: 35 3691; Centralbl. 1902 II 1432.

(2) Zeitsch: f. anorgan. Chem. 64 pag. 30.

(3) Berl. Ber. 38 (1905) 409.

(4) Gazz. chim. ital. 40.

A questo scopo si sciolgono gr. 6 di permanganato in circa 800 cc. di acqua e si aggiungono gr. 40 di carbonato di potassio e gr. 0,4 di potassa caustica, per portare poi a volume di un litro. Si filtra dopo un giorno su amianto lavato e si titola con una soluzione acida di acido ossalico $N/_5$ ottenuta sciogliendo gr. 12,6 di acido ossalico cristallizzato in acqua contenente 36 gr. di acido solforico diluito 1 : 3 in vol., e portando ad un litro.

Si procede nella seguente maniera. Un certo numero di cc. di ipofosfito diluito con acqua si porta all'ebollizione e vi si aggiunge permanganato fino a persistenza della colorazione rosea alla temperatura dell'ebollizione. Si acidifica allora con acido solforico (1 : 3 vol.) e si rititola l'eccesso di permanganato nel modo solito.

Se non si vuole preparare il permanganato $N/_5$ come sopra è detto, si può impiegare il permanganato $N/_{10}$ ordinario e l'acido ossalico $N/_{10}$, pur di preparare a parte una soluzione contenente 20-25 gr. di carbonato potassico per litro e gr. 0 4 di idrato potassico. Al momento di adoprarlo si neutralizza la soluzione con alcali, poi si aggiunge tanti cc. della soluzione alcalina quanti se ne metteranno di permanganato. e si procede come sopra fu detto. Se in questo modo si è costretti ad adoperare un po' più di liquido titolato si ha d'altra parte il vantaggio di utilizzare le soluzioni titolate ordinarie e di avere una soluzione di maggiore stabilità.

Per controllare il metodo si utilizzò l'ipofosfito sodico puro, di cui il contenuto reale in acido iposforoso fu stabilito sia seguendo il metodo di Rupp, sia ossidando con bromo ad acido fosforico, il quale vien precipitato come fosfato ammonico magnesiaco e pesato come pirofosfato, di magnesio. Si trovò che esso conteneva il 12,2 % di acqua e l' 85,87 % di ipofosfito sodico.

Preparammo allora una soluzione contenente 1,5 % con la quale furon fatti i vari saggi. Ecco alcuni dei risultati analitici ottenuti:

TABELLA I.

Nnmero dell'esperienze	c.c. Ipofosfito 1,5 %	$KMnO_4N/_5$ in cc.	Dnrata ebollizione in minuti	$C_2H_2O_4N/_5$ in cc.	$KMnO_4N/_5$ consumato cc.	$KMnO_4$ calcolato
1	1	18,8	20	15,7	3,1	3,1
2	5	40,8	5	25,3	15,5	15,5
3	5	42,1	5	26,55	15,55	15,50
4	6	44,1	5	25,5	18,6	18,6
5	18	132,3	5	76,5	55,8	55,8

Si vede da questi valori che il metodo dà ottimi risultati anche in limiti molto estesi di concentrazione.

Esso trova sempre la sua applicazione quando non sono presenti i sali che disturbano l'ordinario processo in soluzione acida.

Abbiamo tentato, per un lavoro in corso, di trovare un metodo per dosare l'acido ipofosforoso in presenza di acido fosforoso, ma finora il risultato fu soltanto approssimativo. Se si tratta il miscuglio dei due acidi con una soluzione solforica di un sale di bismuto e si porta alla temperatura dell'ebollizione, si depone il bismuto metallico e l'acido ipofosforoso si ossida a fosforoso.

Anche neutralizzando l'eccesso di acido solforico necessario per mantenere in soluzione il sale di bismuto, fino a comparsa del precipitato di idrato, e filtrando poi il precipitato di bismuto, si trova sempre un maggior consumo di cc. di permanganato, ciò che vuol dire che restano sempre ancora piccole quantità di ipofosfito inossidato. Ad es. per 5 cc. di ipofosfito ossidato con 50 cc. di soluzione solforica di solfato di bismuto, bolliti per 25 minuti, si consumarono cc. 9,1 di permanganato invece di 7,3.

Analogamente avviene, come fece notare Sievert [1], per l'allume ferrico.

Il metodo da noi descritto può esserè quindi, con vantaggio, impiegato per la determinazione dell'acido ipofosforoso.

Pisa, Istituto di Chimica generale della R. Università, novembre 1912

[1] L. c.

Ricerche sulle combinazioni sub-alogenate di alcuni elementi.
I. — Sul cosidetto sottoioduro di bismuto.
Nota di L. MARINO e R. BECARELLI.

(Giunta il 31 gennaio 1913).

Le nostre conoscenze sulle combinazioni sub-alogenate sono ancora molte limitate, sebbene più volte si sia discusso sulla loro esistenza, volendo alcuni, con la presenza di esse, spiegare le colorazioni che si producono nei cloruri alcalini e alcalino-terrosi per il riscaldamento con il rispettivo metallo, giusta quanto ha osservato Rose (1), e come Giesel (2) potè confermare per azione dei vapori metallici sugli stessi sali.

Per Giesel — e con lui concordano Lorenz (3) e Siedentopf (4) — la colorazione sarebbe dovuta alla presenza del metallo; ma, con Rose e Bunsen (5), anche Wiedemann. Schmidt (6), L. Wöhler e Kasarnowski (7) ritengono invece, e più giustamente, che la colorazione debba esser prodotta dalla presenza del sale sub-alogenato.

L'interessantissimo lavoro di Lothar Wöhler e G. Rodewald (8) confermò l'esistenza del sottofluoruro di argento, sospettato da Guntz (9), e recentemente messo in dubbio da Vanino e Sachs (10) quale prodotto di costante composizione chimica, e dimostrò che è possibile di isolare il sottocloruro, il sottoioduro e il sottofluoruro di calcio.

Che il cloruro calcico potesse, eseguendosi l'elettrolisi in date condizioni, dar luogo alla formazione di un sottocloruro, già lo avevano ammesso Borchers e Stockem (11), senza però precisare le condizioni stesse.

In favore dell'esistenza di un sottocloruro di bario parla il la-

(1) Pogg. Ann. 120 (1863), 1.
(2) Berl. Berichte, 30 (1897). 156.
(3) Elektrol. geschmolzener Salze. Halle 1905, II, S. 56.
(4) Phys. Zeitschr., 6 (1905), 855; Z. f. Elektrol., 12 (1906), 635.
(5) Pogg. Ann., 113 (1861), 345.
(6) Wied Ann., 64 (1898), 78.
(7) Z. f. anorg. Chem., 47 (1905), 353.
(8) Z. f. anorg. Chem., 61 (1909), 56.
(9) Compt. rend., 110 (1890). 1337.
(10) Zeitschrift analyt. Chem. 50 (1911), 623.
(11) Z. f. Elektr., 8 (1902), 757.

voro di Haber e Tolloczko [1], dal quale risulterebbe che si può originare al catodo, durante l'elettrolisi del cloruro, come composto intermedio, la combinazione BaCl.

Un sottocloruro di alluminio, di bario, descrivono rispettivamente Hampe [2] e Guntz [3]; e all'ammissione di composti analoghi per i sali d'argento arriva Luther [4] dalle misure di potenziale.

L'esistenza di un sottocloruro di litio, ammessa prima da Guntz [5], non fu in seguito da lui confermata, avendo egli trovato che per la formazione del sottocloruro è necessaria la presenza dell'idrogeno; il che può condurre ad un miscuglio di idruro e cloruro, invece che alla formazione della combinazione da prima ammessa.

Per molti altri elementi, l'esistenza di combinazioni sub-alogenate è ancora controversa e ci è sembrato quindi non inutile l'iniziare una serie di ricerche in questo campo: ricerche che potranno chiarire quali sono i composti da radiarsi dalla letteratura e, per quelli la cui esistenza è possibile, determinare le condizioni della loro formazione e le loro caratteristiche proprietà. Per qualche tempo quindi ci riserbiamo questo campo di lavoro.

Quanto al metodo d'indagine seguito, esso varia in ciascun caso, a seconda dell'elemento preso a studiare e a seconda dell'alogeno che entra nella combinazione; e però si dirà di esso, a mano a mano che se ne presenterà l'occasione.

In questa prima Nota abbiamo cercato di definire la questione, se esista o no il sottoioduro di bismuto, la cui formazione è tutt'ora rimasta indecisa. In una Nota successiva diremo qual'è il risultato ottenuto per il sottocloruro e per i suoi dubbi sali doppi.

È noto, secondo le ricerche di Weber [6], che il BiJ_3 fuso assorbe facilmente bismuto, senza mutare, nel raffreddamento, la sua struttura.

Se si tratta il fuso con acido cloridrico, rimane il bismuto come polvere nera. Se il bismuto che si impiega è in eccesso, per raffred-

(1) Z. f. an. Chem., 41 (1904) 424; Ann. Phys., 26 (1908). 935.
(2) Chem. Zeitnng, 13 (1889), I, 162.
(3) Bull. Soc. Chim. [3], 29 (1903). 490.
(4) Z. f. phys. chem., 30 (1899), 630.
(5) Compt. rend., 117 (1903), 732.
(6) Pogg. Ann., 107 (1859), 601.

mento si separa una parte, e nella massa solidificata si forma un regolo il quale contiene 52.0-55.8 % di Bi, mentre per BiI_2 si calcola 45,05 %.

Guthman e Herz [1] ammettono, invece, che fondendo due molecole di BiI_3 con una di Bi, si formi il sottoioduro. Essi hanno esaminato il composto risultante da quella fusione, e hanno trovato che esso non è facilmente attaccabile dagli acidi diluiti, contrariamente al sottocloruro e al sottobromuro che è cristallino. Ha lucentezza metallica ed ha un peso specifico di 6,5, mentre il peso specifico calcolato di un equivalente miscuglio di ioduro (peso specif. 5,65) e bismuto ascenderebbe a 6,06.

Data questa differenza i due AA. sono convinti che si tratti di una vera e propria combinazione chimica e non di un miscuglio, e lo confermano ancora dalla esatta determinazione del punto di fusione.

Per decidere la questione, ci è sembrato che si presti in questo caso la conoscenza del diagramma di stato per il sistema Bi — I dedotto dalle curve di raffreddamento e di riscaldamento nel modo ormai noto.

La fusione dei miscugli di bismuto e iodio era fatta entro tubi di vetro della forma data in fig. 1. La capacità dei tubi era di circa 50 cc.; lo spessore delle pareti 2 mm.

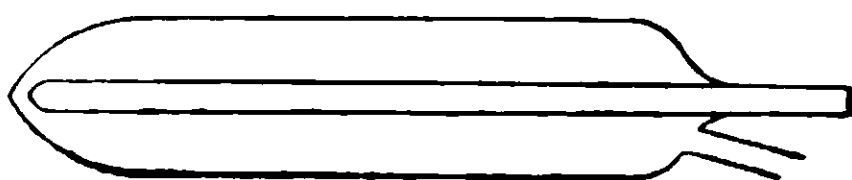



Fig. 1.

Per il foro centrale passava una coppia termoelettrica Ag — Ni. Per quello laterale si introduceva la sostanza,

Condizione indispensabile per evitare la rottura dei tubo durante la cristallizzazione del bismuto si è quella di fare un poco conica la estremità inferiore.

In ciascuna determinazione il tubo si asciugava perfettamente, e poi si introducevano le sostanze ben secche e polverizzate (lo iodio risublimato di recente).

(1) Zeitschr. f. an. Chemie, 56. 422.

Si faceva allora il vuoto e si scaldava verso 50-60° per alcuni minuti in modo da togliere le traccie di acqua ancora esistenti, e poi si chiudeva alla lampada.

Se così non si opera, le piccole quantità di acqua provocano la rottura del dispositivo e la formazione di ossiioduro. La quantità di iodio che si perde durante l'azione della pompa, è trascurabile. Il raffreddamento deve essere lentissimo. A questo scopo, il recipiente di vetro era introdotto nel foro praticato in un blocco di ghisa in modo da lasciare soltanto uno strato di aria di 1-2 mm.; e il tutto ponevasi in un crogiuolo di terra refrattaria, forato al fondo. Questo crogiuolo si introduceva a sua volta in un fornellino di terra refrattaria, e si scaldava con un grosso *teclu* alla temperatura desiderata, dopo avere, ben s'intende, coperto l'estremità dell'apparecchio in modo che tutto il tubo rimanesse alla temperatura misurata. Raggiunta la temperatura, si chiudeva anche il foro inferiore.

La massa della miscela impiegata era 50 gr. I risultati sono raccolti nella tabella I, e il diagramma ottenuto è quello riportato nella fig. 2.

TABELLA I.

Quantità dei componenti in gr.		Atomi %		Inizio di cristallizzazione	1° arresto eutettico	Temperatura di trasformazione	2° arresto eutettico
Bi	I	Bi	I				
100	—	100,00	—	285	—	—	—
95	5	92,05	7,95	339	—	294	284
90	10	84,59	15,41	337	337	294	284
80	20	70,93	29,07	340	340	294	282
70	30	58,67	41,33	340	340	293	280
66	34	54,22	45,78	342	342	294	280
62	38	49,88	50,12	338	338	294	282
58,5	41,5	46,22	53,78	344	344	295	284
55	45	42,71	57,29	344	344	294	283
50	50	37,89	62,11	352	344	294	283
45	55	33,29	66,71	374	344	296	284
43	57	32,09	67,91	379	342	294	284
40	60	28,91	71,09	394	340	296	284
35,3	64,6	24,92	75,08	412	—	—	—
30	70	20,72	79,28	404	117	—	—
20	80	13,23	86,77	—	117	—	—
10	90	6,34	93,66	292	117	—	—

Si vede chiaramente che l'unico composto ben definito che si può originare per fusione di miscele di Bi e I, è il BiI_3, e che nessun

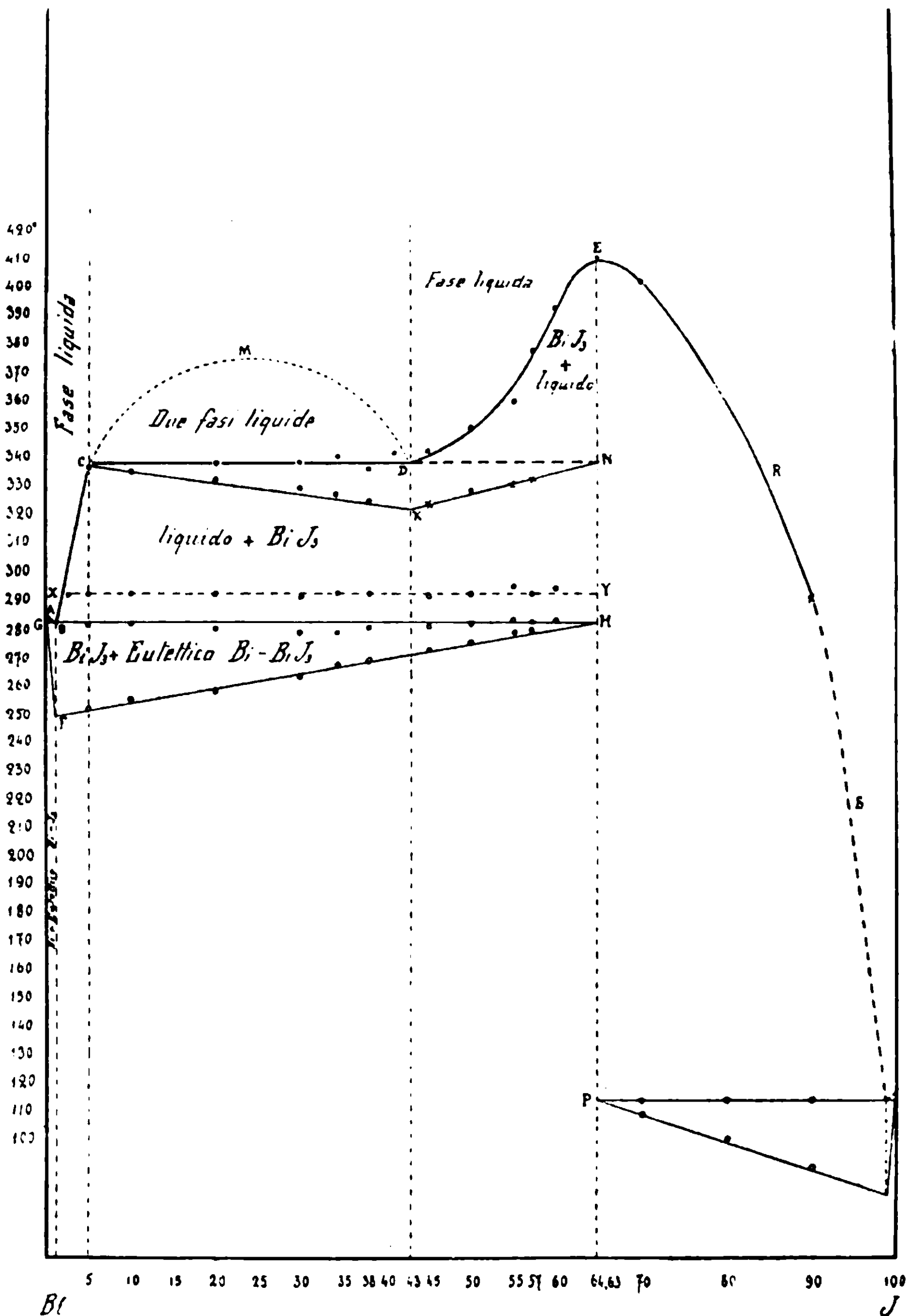



Fig. 2.

accenno a formazione di BiI_2 si ha quando si raggiunge la concentrazione richiesta per quest'ultimo composto.

Le piccole quantità di BiI_3 che si formano quando l'iodio è presente nei varii miscugli in quantità inferiore all' 1,5 %, abbassano di un poco il punto di fusione del bismuto e lungo il tratto AB si separa del bismuto puro. Per quantità di iodio alquanto superiori, fino al 5 %, durante il raffreddamento delle soluzioni, si depone lungo il tratto BC alquanto triioduro di bismuto, mentre in B cristalizza il miscuglio eutettico Bi — BiI_3. Per concentrazioni di iodio comprese fra 5 e 43 %, si ha una fase omogenea per una temperatura sufficientemente elevata; ma coll'abbassarsi di essa, si formano due strati liquidi: uno inferiore, più denso, formato da Bi contenente disciolto del BiI_3, e l'altro superiore, più leggero, formato da BiI_3, che tiene sciolto del bismuto.

Continuando il raffreddamento, le concentrazioni dei due strati in equilibrio si modificano gradualmente in modo che, per 340°, lo strato superiore comincia a depositare cristalli di BiI_3. Essendo ora quattro il numero delle fasi in equilibrio (bismuto liquido, BiI_3 liquido, BiI_3 solido e vapore) il sistema è invariante, e la temperatura si mantiene costante fino a completa solificazione dello strato liquido superiore.

A questa temperatura le concentrazioni dei due strati sono perfettamente determinate: come si deduce dall'orizzontale CD compresa fra le concentrazioni del 5 % e 43 %. Lo strato superiore contiene il 66,5 % di BiI_3, e quello inferiore il 7,73 %: per cui nel 1° caso rimangono 33.5 parti di bismuto non combinate, mentre nel 2° ne rimangono 92,27.

Solidificato lo strato superiore, la temperatura si abbassa di nuovo, e lungo il tratto CB cristallizza BiI_3.

Da miscugli la cui concentrazione in iodio va dal 43 % al 64,63 % ad una temperatura sufficientemente elevata, durante il raffreddamento si deporranno cristalli di BiI_3 fino a che non si raggiunge la temperatura di 340°. Per questa temperatura la concentrazione del BiI_3 sarà divenuta eguale a 66,5 %. Continuerà la cristallizzazione: ma la massa fusa, che fino ad ora era omogenea, si dividerà nei due strati, con 66,5 % e, rispettivamente, 7.73 %, e la temperatura si manterrà costante fino a completa cristallizzazione dello strato superiore. Dopo la temperatura scenderà di nuovo, per arrestarsi ancora a 284° per la solificazione di Bi — BiI_3.

Per la temperatura di 294° e per concentrazioni dal 2 al 64,5 % di

iodio, come risulta dall'orizzontale xy, è nettamente visibile e caratteristico un effetto termico che scompare quando Bi e I sono nel rapporto richiesto per dare soltanto BiI_3. Questo starebbe ad indicare che è prodotto da una trasformazione del Bi: forse una modificazione cristallina.

Lungo il tratto ERS del diagramma, fino alla temperatura eutettica di 117°, cristallizzerà del BiI_3.

Non si può determinare l'eutettico massimo, poichè, per la pressione che originano i vapori di iodio, si ha costantemente la rottura del tubo; ma l'andamento della curva è nettamente visibile.

Si può dunque sicuramente concludere che nella fusione dei miscugli di Bi e I non si formano altri composti all'infuori del BiI_3: e quindi, così operando, non è ammissibile la formazione di un sottoioduro, come farebbero sperare le ricerche di Weber.

Pisa, Istituto di chimica generale della R Università. novembre 1912.

Sul tufo radioattivo di Fiuggi
Gas occlusi — Contenuto in radio ed uranio
Nota di C. PORLEZZA e G. NORZI

Questo studio si riconnette in certo modo a un altro, compiuto dai professori Nasini e Levi [1] sulle acque di Fiuggi; dalle esperienze di questi autori risulta non solo che le acque stesse sono fortemente radioattive, ma che lo è grandemente anche il tufo tra cui le acque stesse scaturiscono; anzi fu tentata una concentrazione del prodotto radioattivo contenuto nei tufi stessi. Si presentava quindi come assai interessante lo studio dei gas occlusi in essi tufi, nonchè del contenuto di questi in radio ed uranio, e noi lo eseguimmo su due campioni dovuti alla gentilezza del comm. Casalini, presidente della Società Fiuggi; di tali campioni, uno portava la indicazione: « Pozzolana presso lo Stabilimento », l'altro: « Pozzolana delle Cave »; diciamo subito che essi si manifestarono in tutto e per tutto quasi identici, onde noi, nei risultati che esporremo, non faremo distinzione fra l'uno e l'altro

(1) R. Nasini, M. G. Levi. Studio chimico-fisico sulla sorgente di Fiuggi presso Anticoli di Campagna. Gazz. Chim. Ital. 1908, I. 190.

Gas occlusi nel tufo. — Per ciò che riguarda questa parte delle nostre ricerche potevamo scegliere tra due vie: o calcinare la roccia in tubi di porcellana o di acciaio come hanno fatto Strutt (¹) ed altri, ma questo metodo l'abbiamo scartato perchè troppo sommario, non ottenendosi così che la metà circa del gas occluso; oppure potevamo ricorrere alla disaggregazione chimica della roccia. È di quest'ultimo processo che noi abbiamo usufruito ispirandosi al metodo seguito da Ramsay (²) e che consiste nel disgregare la roccia mediante acido solforico. L'apparecchio da noi usato è, con qualche modificazione, quello di Ramsay: in un pallone della capacità di circa 1 litro venivano posti circa 200 gr. di tufo grossolanamente triturato, e il pallone stesso veniva chiuso con un tappo a due fori, nell'uno dei quali passava il tubo dell' imbuto (munito di robinetto a pozzetto di mercurio) adduttore dell'acido solforico, nell'altro foro passava un tubo che congiungeva il pallone ad un altro palloncino più piccolo tenuto raffreddato collo scopo di trattenere il liquido che distillava; il tutto era collegato ad una pompa pneumatica a mercurio. Prima di cominciare l'operazione il tufo veniva sottoposto nel pallone stesso al trattamento con anidride carbonica onde eliminare la massima parte dell'aria ad esso aderente.

Il procedimento consisteva nel fare dapprima il vuoto in tutto l'apparecchio, e nel lasciare poi entrare dall' imbuto acido solforico concentrato e previamente bollito; si scaldava in seguito il pallone a circa 200° in bagno d'olio e si raccoglievano i gas sviluppati iu una buretta a gas (³) estraendoli colla pompa. Il riscaldamento e l'estrazione del gas venivano prolungati fino a che si vedeva che nella buretta il gas non subiva più aumento.

Questo gas, composto prevalentemente da anidride carbooica residuo inassorbibile e traccie di ossigeno ammontava a circa 25 cm.² per ogni 200 gr. di tufo.

Passando all'analisi spettroscopica usufruimmo del metodo di Dewar (assorbimento con carbone alla temperatura dell'aria liquida) servendoci del seguente dispositivo: una buretta contenente il ga,

(¹) J. Strutt. Helium et radioactivité dans les mineraux rares et communs. Le Radium. 1908. **202**.
(²) W. Ramsay, Proc. of the Roy. Soc., vol **58**, pag. **82**.
(³) Ramsay si serviva di un gassometro ad acqua

(già privato di CO_2 ed O) veniva congiunta con un tubo a calce sodata saldato ad un serbatoio contenente carbone di noce di cocco ed atto ad essere immerso nell'aria liquida; l'apparecchio terminava con un tubo di Geissler a elettrodi d'alluminio e il tutto era connesso ad una pompa a mercurio.

Si seguì il procedimento noto: fatto il vuoto nell'apparecchio e scaldato fortemente il serbatoio contenente il carbone, si introdusse il gas nell'apparecchio stesso, si immerse detto serbatoio nell'aria liquida e tanto lo si mantenne in questa finchè non accennò a scomparire nel Geissler lo spettro dell'azoto (apparso in principio): a questo punto onde essere sicuri che l'assorbimento per parte del carbone non fosse troppo spinto, si staccò, chiudendolo, il Geissler dall'apparecchio e si lasciò scintillare per circa un'ora affinchè gli elettrodi assorbissero le ultime traccie d'azoto rimaste.

Lo spettro fornito dal Geissler venne poi studiato sia servendosi di un comune spettroscopio, sia facendo fotografie con uno spettrografo a reticolo; però si dovette accertare che le righe costituenti quello spettro erano tutte dell' idrogeno e mancavano completamente sia quelle dell'argo, sia quelle dell'elio.

Poichè però risulta dalle ricerche di Collie e Ramsay [1] sui miscugli di elio e d' idrogeno, che affinchè l'elio si manifesti occorre una piccola pressione e che l'elio stesso sia il 10 % almeno del miscuglio, noi, onde evitare il pericolo che l' idrogeno potesse mascherare completamente altri gas presenti, cercammo di togliere le cause della presenza di idrogeno nel gas usando Geissler senza elettrodi, curando oltremodo l'essiccamento, e inserendo nell'apparecchio che serviva all'esame ottico un piccolo tubo ad ossido di rame. Con apparecchi adatti a questo scopo si fecero parecchie esperienze sul gas in esame, lasciando anche arrivare i tubi spettrali alla fluorescenza, permettendo cioè al carbone del serbatoio di esplicare tutta la sua azione, ma in nessun caso si ebbe indizio di elio; le ultime righe che restavano (appena visibili data la piccola pressione) erano quelle dell' idrogeno.

Infine, per decidere intorno alla presenza dell'elio si fece una prova più in grande. A diverse riprese (da 200 a 300 grammi per volta) si disgregò, nell'apparecchio accennato in principio, circa

[1] Collie e Ramsay, Proc. Roy. Soc., 59, 257.

1 kg. di tufo, si raccolse tutto il gas in una buretta e dopo avere eliminato O e CO_2, lo si sottopose al trattamento con aria liquida e carbone; benchè nel tubo spettrale la pressione si manifestasse ancora abbastanza piccola, si ottenne in questo caso evidente lo spettro dell'elio; evidentissime la riga gialla 5875,87 e la verde 5015,73.

Potrebbe a questo punto sorgere il dubbio che nelle ricerche precedenti non si fosse avuto indizio della presenza d'elio, perchè i nostri apparecchi non possedevano la sensibilità sufficiente per svelarne anche piccole quantità; a ciò possiamo però rispondere che alcuni degli apparecchi adoperati erano già stati usati per le altre ricerche e si erano mostrati di grande sensibilità; di più due delle esperienze erano state fatte con un apparecchio costruito sul tipo di quello descritto dal prof. Piutti (1), apparecchio che ci aveva permesso di osservare la D_3 dell'elio in circa 4,5 $cm.^3$ d'aria; esso possedeva quindi una sensibitità abbastanza rilevante.

Si conclude dunque che nel tufo di Fiuggi, pur così radioattivo, l'elio occluso si trova in piccolissima quantità; questo forse trova la sua spiegazione nel fatto che si tratta di una roccia porosa, facilmente disgregabile, sempre umida e quindi probabilmente lavata continuamente dall'acqua. La più gran parte dell'elio formatasi si libererebbe quindi facilmente; che del resto questo possa avvenire in molti casi è ammesso anche da Rutherfod (2).

Contenuto in radio ed uranio del tufo. — Per determinare la quantità di radio fu usato il metodo di Strutt (3), il quale si fonda, come è noto, sulla misura della quantità d'emanazione fornita dalla roccia sciolta in opportuno solvente o disgregata e lasciata a sè per qualche tempo. Il metodo generale consigliato da Strutt è di prendere 50 gr. di roccia, disgregarli con carbonato sodico-potassico e fare due soluzioni della massa: l'una ottenuta trattando questa con acqua, l'altra sciogliendo in acido cloridrico il residuo di questa operazione. Nel nostro caso questo metodo si dimostrò di non comodo impiego e si seguì invece quest'altro: si fecero bollire 50 gr. di tufo con H Cl concentrato, si filtrò la soluzione ottenuta e il residuo, costituito prevalentemente da silice, si sottopose al trattamento con acido

(1) A. Piutti, Gazz. Chim. Ital., vol. XL. 447.
(2) Radioactive Transformations. London 1906, pp. 188-189.
(3) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc., a. 1906. 472.

fluoridrico; ciò che rimaneva da questa soluzione si sciolse in gran parte in acido solforico diluito. Non si curò molto la completa soluzione del residuo del trattamento con HCl perchè già dal citato lavoro dei professori Nasini e Levi risulta come tale residuo sia completamente radioinattivo. Le due soluzioni (cloridrica e solforica) vennero serbate in due palloni ben chiusi e lasciate a sè per circa 22 giorni, tempo più che sufficiente per ottenere praticamente il massimo d'emanazione.

Per misurare la quantità d'emanazione prodotta, si usarono presso a poco il dispositivo e il procedimento di Strutt. Il pallone contenente la soluzione veniva stappato e attaccato il più rapidamente possibile (onde evitare perdite di emanazione) all'estremità inferiore di un refrigerante la cui estremità superiore era collegata con un gassometro munito di bilanciere e pieno di acqua bollita; il gassometro stesso poi, mediante un tubo laterale (munito di robinetto a pozzetto di mercurio) cui era saldato un tubo ad anidride fosforica, comunicava con la campana di un elettroscopio nella quale era stato fatto il vuoto. Fatta bollire per un'ora la soluzione, si sospendeva, alla fine di questo tempo, la circolazione dell'acqua nel refrigerante, in modo che il vapore emesso dalla soluzione scacciasse tutto il gas dal pallone nel gassometro. Ciò ottenuto, si chiudeva la comunicazione del refrigerante col gassometro e si mandava il gas, dopo raffreddamento, nella campana dell'elettroscopio; mediante aria si ristabiliva poi la pressione atmosferica nella campana stessa. Dopo un intervallo di due ore, onde permettere al deposito radioattivo di formarsi, si faceva la misura di dispersione.

Affinchè le misure fossero esatte, bisognava però prima campionare l'elettroscopio: a tale scopo ci servimmo di un campione di pechblenda esistente in questo laboratorio. Servendosi del metodo di Patera [1], si determinò l'uranio contenuto nella pechblenda e si trovò che essa contiene il 55 % di uranio metallico. Se ne pesarono allora gr. 0,01, si sciolsero in acido nitrico diluito, si pose la soluzione in un pallone ben chiuso e la si lasciò a sè per 24 ore; alla fine di questo tempo si determinò; operando nel modo e coll'apparecchio descritti, la radioattività del gas estratto dalla soluzione. Si ebbe

(1) Classen, Ausgew. Meth. der Anal. Ch., I, 659

all'elettroscopio una caduta di 250,3 volt-ora ([1]) (detratta la dispersione normale).

Assumiamo per quantità di radio collegata ad 1 gr. d'uranio nei minerali il numero gr. $7,4 \times 10^{-7}$ trovato da Rutherford e Boltwood ([2]), adottato da Strutt e rimasto invariato anche dopo le esperienze di Soddy e Pirret ([3]) che trovarono per la pechblenda il solo 3 % di differenza. Con tale valore e ricordando che, giusta la nostra analisi, nei 0,01 gr. di pechblenda pesati son contenuti 0,0055 gr. di uranio, si trova che a questa quantità erano associati gr. $1,07 \times 10^{-9}$ di radio. Ora, poichè nelle 24 ore in cui è stata lasciata a sè questa quantità di radio ha prodotto il 15,3 % circa della quantità di emanazione con la quale sarebbe stato in equilibrio radioattivo, sarà

$$250,3 \cdot \frac{100}{15,3} = 1636$$ volt-ora la caduta di potenziale che si sarebbe avuta se la soluzione fosse stata lasciata a sè per un tempo infinito. Da qui si calcola in gr. 2.487×10^{-12} la quantità di radio che produrrebbe al nostro elettroscopio la caduta di un volt all'ora.

Per le soluzioni cloridrica e solforica sono stati ottenuti i valori (detratta anche qui la dispersione normale):

Soluzione cloridrica . . .	95,4	volt-ora
Id. solforica. . . .	5,1	volt-ora
Totale . . .	100,5	volt-ora

Si ha quindi una caduta di $\frac{1005}{50} = 2,01$ volt-ora per 1 grammo di tufo. La quantità di radio contenuta in un grammo di tufo è quindi

$$2,01 \times 2,487 \times 10^{-12} = 5 \times 10^{-12}$$

grammi di radio, e questo contenuto è abbastanza rilevante se si pensa che una delle roccie più attive esaminate da Strutt, il granito del Capo, contiene: $7,15 \times 10^{-12}$ grammi di radio per grammo.

Volendo studiare in quale rapporto si trovavano nel tufo l'uranio

([1]) Strutt esprime la caduta delle foglioline in numero di divisioni all'ora: siccome però la curva di campionatura del nostro elettroscopio non è una retta, vale a dire ad ogni divisione non corrispondo una caduta costante del potenziale, noi abbiamo preferito esprimere i nostri dati in numero di volt per ora.

([2]) Am. Journ. Sc., 1905. 35.

([3]) Phyl. Magazine (6) 20, 345-49.

e il radio, si cercò di fare una determinazione di uranio, operando ancora col metodo Patera, ma osservando le precauzioni suggerite da Bornträger [1]. Secondo la nostra analisi, risulterebbe che in 250 grammi di tufo vi sono gr. 0.0019 di uranio, cioè $0,76 \times 10^{-5}$ gr. di uranio per grammo di roccia; dalla soprascritta qualità di radio si calcolerebbe invece $0,676 \times 10^{-5}$, e la relativa discordanza dei due numeri (trovato e calcolato) ammontante a circa l' 11 % starebbe a indicare come la roccia sia assai antica, sebbene ancora non si sia raggiunto l'equilibrio radioattivo tra uranio e radio. Data la enorme difficoltà dell'analisi, non vogliamo però dare a quest'ultimo dato troppa importanza giacchè si tratta di quantità troppo piccola di fronte alla quantità di sostanza primitiva.

Pisa - Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Concentrazione dell'emanazione radioattiva dei gas dei soffioni boraciferi mediante il carbone a bassa temreratnra.

Nota di C. PORLEZZA e G. NORZI

La radioattività dei soffioni boraciferi di Larderello è stata oggetto di una estesa serie di ricerche compiute dai proff. Nasini, Anderlini e Levi [2] sui gas che si ottengono eliminando il vapor d'acqua che viene emesso dai soffioni stessi; già Nasini, Anderlini e Salvadori, in uno [3] dei due estesi lavori sulle emanazioni terrestri italiane, si erano occupati di tali gas ed avevano riscontrato la presenza di notevoli quantità d'elio nelle emanazioni gassose della Toscana; ma il lavoro successivo citato sopra si riferisce principalmente allo studio della radioattività dei soffioni boraciferi. Dalle ricerche fatte da detti autori risulta che la quantità di emanazione contenuta in un metro cubo di gas naturale è assai rilevante, tanto che fino

(1) V. Classen, oc. cit.

(2) R. Nasini, F. Anderlini, M. G. Levi, Sulla radioattività dei soffioni boraciferi della Toscana, ecc. Rend. Accad. Lincei, vol. XIV, serie 5, pag. 70.

(3) R. Nasini, F. Anderlini, R. Salvadori, Memorie Acc. Lincei, serie 5, vol. II, p. 375.

da allora essi istituirono esperienze per concentrare l'emanazione dei soffioni ed ottenerla allo stato puro.

Già nella suddetta Nota vien fatto rilevare come le ricerche promettano di riuscire fruttuose, sia per la facile eliminabilità della parte ingombrante del gas costituita da CO_2 e H_2S (94 %), sia per la facilità di raccolta del gas già incondottato e uscente sotto forte pressione, sia infine per la costanza della composizione e radioattività dei gas stessi.

Per ciò che riguarda il nostro studio appare dalla Nota citata come sia riuscito ai predetti autori di concentrare l'emanazione contenuta nei soffioni (emanazione che essi constatarono essere di radio) facendo passare il gas, già privato delle parti eliminabili coi comuni mezzi, attraverso a un tubo ad U di vetro sottile e immerso nell'aria liquida; il gas uscente dal tubo raffreddato era completamente inattivo, il che dimostra essere tutta l'emanazione condensata nel tubo.

Attratti dall'interesse che tale argomento presenta sia in sè, sia in vista di eventuali applicazioni pratiche, ci siamo accinti anche noi a studiare il problema basandoci sui metodi di separazione proposti da J. Dewar e fondati sull'assorbimento operato dal carbone a basse temperature.

Precipuo nostro scopo fu il vedere se e in quale misura si poteva ottenere una concentrazione dell'emanazione usando temperature diverse; istituimmo quindi due ordini di ricerche: l'uno per trovare la massima temperatura assoluta alla quale otteneva un assorbimento completo dell'emanazione per parte del carbone; l'altro per vedere quale concentrazione in emanazione si poteva raggiungere a questa temperatura.

Le esperienze furono da noi eseguite a Larderello servendoci del gas fornito da uno dei più attivi soffioni (detto dell'ammoniaca), gas che senza alcun trattamento dà una dispersione di 12.000 volt ora coll'elettroscopio a campana da 9300 cm.^{3} (capacità elettrostatica dell'elettroscopio cm. 14.5).

Il dispositivo sperimentale usato era assai semplice: un piccolo gassometro di circa 3 litri di capacità veniva collegato ad un apparecchio composto di un tubo ad U a cloruro di calcio seguito da un altro tubo ad U contenente il carbone, il tutto collegato a sua volta con un elettroscopio a campana e con una pompa pneumatica a

mercurio; il tubo ad U contenente il carbone poteva essere immerso in una miscela refrigerante.

L'esperienza veniva condotta così: fatto il vuoto in tutto l'apparecchio e scaldato fortemente il tubo contenente li carbone onde questo abbandonasse i gas eventualmente occlusi, veniva introdotto lentamente il gas dal gassometro nell'apparecchio sino a che in questo fosse ristabilita la pressione ordinaria: si esaminava poi la radioattività del gas che riempiva la campana dell'elettroscopio.

Questo procedimento fu adottato tanto per il gas quale esce dal soffione, quanto per il gas residuo (ottenuto eliminando per gorgogliamento attraverso soluzione di potassa CO_2 ed H_2S), il quale ultimo possiede, proporzionalmente alla concentrazione subita: una radioattività di 200.000 volt-ora; solo che nel caso del gas naturale fu introdotto fra il gassometro e il primo tubo ad U una torre contenente una pasta di $PbCl_2 + PbCO_3$ per trattenere l'idrogeno solforato, e nel caso dei gas residuo al posto di questa torre si mise una boccia di lavaggio a potassa. Immergendo il tubo ad U col carbone nella miscela (CO_2 solida + etere $-77°$) si ottenne in ambedue i casi nell'elettroscopio gas inattivo.

Provando col gas naturale e apoperando diversi miscugli si ottennero i seguenti risultati:

A temp. ord.	il gas	non perdeva	nulla	della	sua	radioattività
»	0°	»	»	»	»	»	»
»	— 10°	»	»	»	»	»	»
»	— 16°	»	perdeva il 50 %		»	»	»
»	— 20°	»	»	»	»	»	
»	— 77°	»	si dimostrava inattivo.				

Dobbiamo a questo punto osservare che Rutherford in una lettera alla « Nature » 6 ottobre 1906 comunicava che l'aria caricata di emanazione perdeva la sua attività per passaggio sul carbone anche a temperatura ordinaria [1]; affinchè non appaiano contradittori con tale asserzione, rileviamo espressamente che i nostri dati sono stati presi appena il gas era entrato nell'apparecchio, e che il riem-

(1) Vedere a questo proposito il lavoro di **R. W. Boyle**, Jour. Phys. Chem. XII, 484, in cui vengono confermati i dati di **Rutherfrod**.

pimento di questo era fatto, per quanto lentamente, con una certa velocità in confronto a quella che si richiede per il verificarsi del fenomeno osservato da Rutherford: di più l'attività del nostro gas è tale (le misure venivano fatte col contasecondi) che piccole diminuzioni di attività non sono riscontrabili, nè, d'altra parte, ciò era necessario per l'indole delle nostre ricerche.

Stabilito così che delle temperature esperimentate quella di — 77° era la massima alla quale si verificava un assorbimento completo dell'emananazione per parte del carbone, si passò alla ricerca della quantità di gas che poteva venire disattivato per passaggio sul carbone a — 77°. A tale scopo fu usato il dispositivo precedente, ma invece del piccolo gassometro se ne adoperò un altro contenente circa 25 litri di gas privato di CO_2 ed H_2S. Operammo poi come precedentemente, solo che, appena stabilita la pressione ordinaria nell'apparecchio, si tolse la comunicazione colla pompa, e si lasciò continuare l'efflusso del gas, verificando di litro in litro l'attività del gas che usciva. Al 17° litro si osservò che il gas possedeva il 50 % della radioattività iniziale, e, ritenendo con ciò il carbone saturo, fu sospeso il passaggio del gas.

Il peso di carbone impiegato era di circa 5 grammi.

Se ora si pensa che il gas residuo da noi adoperato è costituito essenzialmente da metano, idrogeno e gas nobili, tutti gas non molto assorbibili dal carbone e che la temperatura di — 77° non è molto bassa, si può fissare in 500 cmm.³ al massimo (²) la quantità di gas trattenuta dai 5 gr. di carbone a quella temperatura. Riscaldando quindi il tubo ad U contenente il carbone noi avremmo ottenuto un gas che in confronto al gas residuo iniziale possedeva una radioattività 34 volte $\left(\frac{17}{0,5}\right)$ maggiore, cioè di 34 × 200.000 = 6.800.000 volt-ora, e tale risultato appare abbastanza soddisfacente, quando si rifletta che esso può essere raggiunto con mezzi molto più comodi e meno costosi di quanto non si possa ottenere usando l'aria liquida.

Non è poi detto, e questo sarà deciso da ulteriori esperienze che

(¹) Per avere un'idea del numero di cm.³ dei vari gas assorbiti alle varie temperature, v. J. Homfray, Zeit. f. phys. chem., Bd. LXXIV, 129.

ci proponiamo di istituire, che anche a temperature un po' più elevate di — 77° non si possa avere un buon rendimento nella concentrazione dell'emanazione e renderne quindi più facile l'ottenimento.

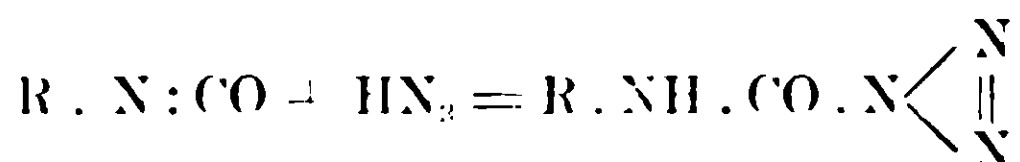
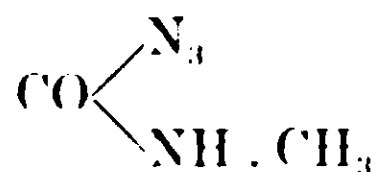
Pisa — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Sopra alcune azidi dell'acido carbammico.
Nota VI di E. OLIVERI-MANDALÀ e F. NOTO.

Descriviamo in questa Nota alcune azidi dell'acido carbammico. ottenute col metodo da noi descritto in una nota precedente, che consiste nell'azione dell'acido azotidrico su gli eteri dell'acido isocianico:

$$R.N:CO + HN_3 = R.NH.CO.N\left<\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right.$$

Azide dell'acido metil carbammico

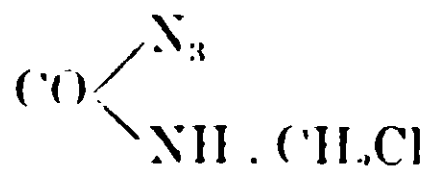
$$CO\left<\begin{matrix}N_3\\ NH.CH_3\end{matrix}\right.$$

Quest'azide è stata già ottenuta da uno di noi assieme al dottore Calderaro, dal chetene. Dall'isocianato di metile si prepara con molta facilità nel seguente modo. Ad una soluzione eterea contenente l'isocianato, preparato dall'ioduro di metile e cianato di argento, viene aggiunto l'acido azotidrico sciolto in etere assoluto. La reazione avviene subito che si mescolano le due soluzioni: l'etere si riscalda ed entra in ebollizione per l'impiego di soluzioni concentrate.

Dopo riposo di parecchie ore si distilla a b. m. l'etere e poi l'eccesso di acido azotidrico, trattenuto tenacemente dall'azide, nel vuoto. Il liquido che rimane dopo la distillazione solidifica per raffreddamento con ghiaccio. Cristallizzata dalla ligroina l'azide fonde a 46°.

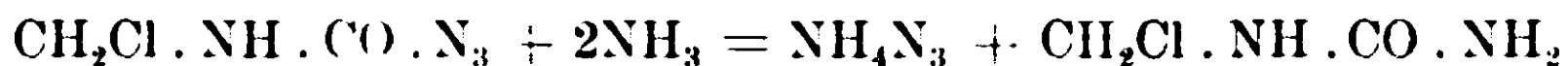
da gr: 0,0871 si ebbero cc. 41 di N a 16° e 762 mm.

calc. per $C_2H_4ON_4$: N % 56; trovato 55,02.

Azide dell'acido clorometil-carbammico.

$$CO\left<\begin{matrix}N_3\\ NH.CH_2Cl\end{matrix}\right.$$

L'isocianato di clorometile è stato preparato da Schroeter (¹) dal cloruro di cloroacetile ed azoturo sodico sospeso in etere amilico. Avendo noi a disposizione il bromuro di cloroacetile l'abbiamo preparato da quest'ultimo impiegando come solvente il toluolo. Gr. 30 di bromuro di cloroacetile si fanno gocciolare sopra gr. 12,3 di azoturo sodico in 100 cc. di toluolo, riscaldato a 70°-80°. Quando lo sviluppo di azoto è cessato, si distilla frazionatamente il liquido, raccogliendo le porzioni che passano fra 78°-84°. L'isocianato di clorometile bolle a 80°-81°. Per la preparazione dell'azide si mescolano assieme una soluzione benzolica contenente l'isocianato ed una soluzione eterea di acido azotidrico. L'azide che si separa col riposo ed alle volte per aggiunta di etere di petrolio, raccolta ed esposta all'aria, si decompone rapidamente eliminando acido azotidrico. Si conserva per qualche tempo sopra una lastra di argilla porosa o in essiccatore su acido solforico nel vuoto. Pertanto non abbiamo potuto determinarne un punto di fusione, nè si è potuta analizzare.

Azione dell'ammoniaca. — Con ammoniaca alcoolica tentammo di trasformare l'azide nella clorometil-urèa corrispondente:

$$CH_2Cl \, . \, NH \, . \, CO \, . \, N_3 + 2NH_3 = NH_4N_3 + CH_2Cl \, . \, NH \, . \, CO \, . \, NH_2$$

Abbiamo ottenuta una sostanza che all'analisi corrisponde alla composizione dell'urèa. Senonchè il fatto che questa si decompone senza fondere ad una temperatura superiore ai 300° ed è insolubile in tutti i solventi organici, ci ha fatto nascere il dubbio che si trattasse di un polimero; tanto più che sembrava strano come l'entrata dell'alogeno nella metil urèa (p. f. 102°) ne dovesse tanto elevare il punto di fusione, considerando anche la poca differenza fra i punti di fusione della fenil-urèa e quelli dei suoi derivati alogenati. E difatti la determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico ha condotto ad una formula tripla.

L'azide, filtrata rapidamente dalla soluzione, si sciolse in alcool assoluto, ed alla soluzione venne aggiunta ammoniaca alcoolica. I liquidi si riscaldano notevolmente mentre si separa l'urèa, assieme all'azotidrato ammonico. Per allontanare quest'ultimo, si lava sul filtro il precipitato con acido acetico, ed il residuo insolubile si purifica sciogliendolo in alcool e precipitandolo poi con etere. La sostanza è quasi insolubile in tutti i solventi ad eccezione dell'acqua ove è mol-

(¹) Berichte 42, 3356; 1909.

tissimo solubile. Si decompone al di sopra di 300° sviluppando acido cloridrico. All'analisi ha dato:

gr. 0,1494 svilupparono cc. 33,6 di N. a 12° e 754 mm.

gr. 0,2519 consumarono cc. 22,8 di $AgNO_3 N/_{10}$ corrispondente a gr. 0,0808 di Cl.

Calcolato per $C_2H_5ON_2Cl$: N % 25,92; Cl % 32,40.

Trovato: N % 26,30; Cl % 32,08.

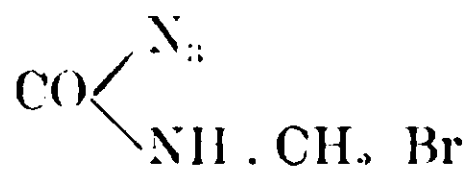
Determinazione del peso molecolare.

gr. 0,2033 di sostanza sciolti in gr. 13,774 di H_2O ne abbassarono il punto di congelamento di 0°,80

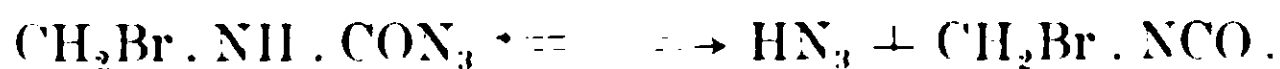
K dell'acqua = 18,5

Peso mol. calc. per $(C_2H_5ON_2Cl)_3$: 324; trovato 342.

Azide dell'acido bromo metil-carbammico

$$CO\begin{cases} N_3 \\ NH \,.\, CH_2\,Br \end{cases}$$

L'isocianato di bromometile, ancora non conosciuto, lo preparammo col metodo di Schroeter [1]. Gr. 50 di bromuro di bromoacetile (1 mol.) si fanno gocciolare su gr. 22 di azoturo sodico (1 $^1/_2$ mol.) sospeso in 100 cc. di benzolo mantenuto alla temperatura di 60°.

Il benzolo entra in ebollizione e contemporaneamente sviluppasi azoto. Terminato lo sviluppo gassoso, si distillò a b. m. il benzolo e si cercò di frazionare il residuo contenente l'isocianato misto al bromuro sodico formatosi nella reazione. Abbiamo però dovuto rinunciare alla rettificazione, perchè l'isocianato si polimerizza con la massima facilità formando una sostanza solida, la quale si deposita anche durante la distillazione nel tubo refrigerante. Per eseguire la reazione con l'acido azotidrico, si impiegò la soluzione benzolica, filtrata dal bromuro sodico, alla quale direttamente si aggiunse la diazoimmide. Dalla soluzione si deposita lentamente l'azide in lamine sottili allungate. La sostanza, come l'azide precedente, è instabilissima all'aria, decomponendosi in acido azotidrico ed isocianato

$$CH_2Br\,.\,NH\,.\,CON_3 \rightleftarrows HN_3 + CH_2Br\,.\,NCO\,.$$

Azione dell'ammoniaca. — Ad una soluzione eterea contenente l'azide si aggiunse una soluzione alcoolica satura di ammoniaca. La

[1] l. c.

reazione è molto energica e conviene raffreddare con ghiaccio le due soluzioni prima di mescolarle. Si purifica l'urèa separatasi, come la precedente. La bromometilurèa ha anch'essa un peso molecolare triplo. E' solubilissima in acqua, quasi insolubile in alcool ed in etere assoluto. La solubilità in questi solventi aumenta notevolmente per aggiunta di piccole quantità di acqua. E' pochissimo solubile in cloroformio ed in acido acetico a caldo. Si decompone sopra i 300°.

da gr. 0,1160 si svilupparono cc. 17,6 di azoto a 13° e 758 mm.

gr. 0,2585 diedero gr. 0,3145 di AgBr corrispond. a gr. 0,1338 di Br.

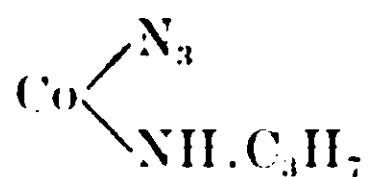
Calc. per $C_2H_5N_2OBr$: N % 18,30; Br % 52,28.

Trovato: N % 17,88; Br % 51,75.

gr. 0,2254 sciolti in gr. 15,05 di H_2O ne abbassarono il punto di congelamento di 0°,66.

Peso mol. calc. per $(C_2H_5N_2OBr)_3$	trovato
459	420

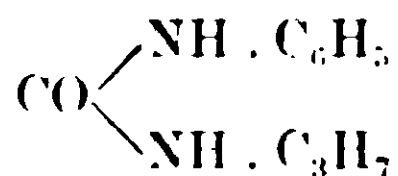
Azide dell'acido propil-carbammico

$$CO\begin{cases}N_3\\NH.C_3H_7\end{cases}$$

L'isocianato di propile non si trova descritto nella letteratura. Un vago cenno si ha in una Nota di Chancel sulla propil-urèa ([1]). Si è preparato coi metodo di Silva, riscaldando a 30°-40° il cianato di argento e l'ioduro di propile ed impiegando come solvente l'etere che ne mitiga la reazione. Distilla a 82°-85°. L'azide, ottenuta coi solito metodo, distilla a 85°-86° a 28 mm. di pressione e a 87°-88° a 33 mm. Forma un liquido più pesante dell'acqua, ove è poco solubile. E' molto solubile in alcool ed etere.

gr. 0,0983 diedero cc. 36,5 di N a 15° e 762 mm.

Calc. per $C_4H_8ON_4$ N % 43,75; trovato 43,40.

α-fenil-β propil-urèa

$$CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_3H_7\end{cases}$$

Si ottiene dall'azide precedente per azione dell'anilina: 1 mol. di azide e 2 mol. di anilina sciolte in poco alcool assoluto si riscaldano per due ore a bagno maria.

([1]) Bull. de la Soc. Chim. 9. 101: 1893.

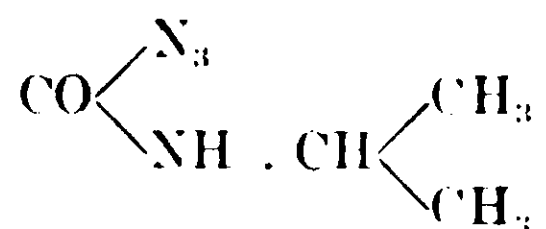
Terminata la reazione, alla soluzione ancora calda si aggiunge gradatamente dell'acqua fino a principio d'intorbidamento. Si separa in questo modo l'urea in forma di minutissimi cristalli, i quali lavati sul filtro abbondantemente con acqua, per sciogliere l'azotidrato di anilina formatosi, e cristallizzati dall' alcool a 80 gradi fondono a 114°-116°. Se alla soluzione alcoolica primitiva viene aggiunta dell'acqua un po' più del necessario e non si raffredda lentamente, l'urea si separa sotto forma di un liquido oleoso, che poi solidifica abbastanza impuro.

La fenilpropilurea è molto solubile in alcool assoluto, molto meno in alcool acquoso, molto solubile in etere, cloroformio, etere acetico, meno solubile in benzolo, quasi insolubile in etere di petrolio.

da gr. 0,1587 si ottennero cc. 21,4 di N a 16° e 758 mm.

Calcolato per $C_{10}H_{14}ON_2$: N % 15,73 : Trovato : 15,68.

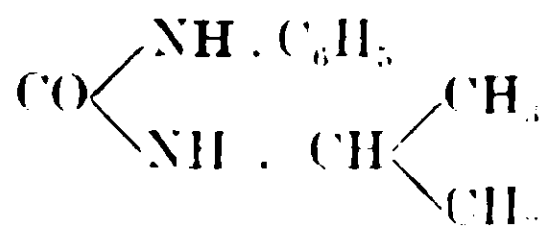
Azide dell'acido isopropil-carbammico

$$CO\begin{matrix} \diagup N_3 \\ \diagdown NH \, . \, CH\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} \end{matrix}$$

Si prepara come le azidi precedenti, dal corrispondente isocianato. É di difficile purificazione perchè solubile in tutti i solventi che bollono a bassa temperatura. La si purifica nel miglior modo, cristallizzandola da poco etere di petrolio e seccandola poi su lastra porosa per allontanare delle tracce di un olio giallino che l'inquina e che il solvente non asporta. Per lentissimo raffreddamento dell'etere di petrolio si ottiene in lunghi e fini aghi che fondono a 44°. É poco solubile in acqua.

da gr. 0,0862 si sviluppano cc. 32,1 di N a 16° e 762 mm.

Calcolato per $C_4H_8ON_4$: N% 43,75 ; Trovato : 43,53.

α-fenil-β isopropil-urea

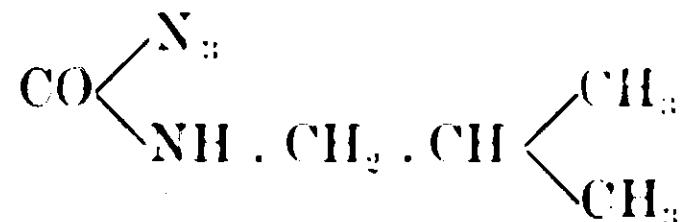
$$CO\begin{matrix} \diagup NH \, . \, C_6H_5 \\ \diagdown NH \, . \, CH\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} \end{matrix}$$

gr. 3 di azide (1 mol.) e gr. 4,3 di anilina (2 mol.) si riscaldano per 2 ore con pochi cc di alcool assoluto. Indi si precipita la soluzione alcoolica con acqua e l'urèa così separata, si cristallizza con l'ag-

giunta di carbone animale dall'alcool molto acquoso. Forma fini aghi dal punto di fusione 142°-143°. È insolubile in acqua, solubile in alcool, etere, benzolo, etere acetico, cloroformio, quasi insolubile in etere di petrolio a freddo, poco solubile a caldo. Cristallizza anche bene dal solfuro di carbonio.

gr. 0.1048 diedero cc. 14 di N a 15° e 758 mm.

Calcolato per $C_{10}H_{14}ON_2$: N % 15,73 ; Trovato : 15,60.

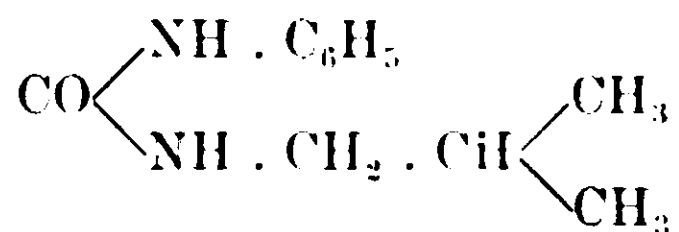
Azide dell'acido isobutil-carbammico.

$$CO\left\langle\begin{matrix} N_3 \\ NH \, . \, CH_2 \, . \, CH\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

Preparata come le precedenti azidi, dall'isocianato d'isobutile. Distilla a 94° a 22 mm. di pressione. Il liquido di fresco distillato è lievemente colorato in giallo paglino. Col riposo però diventa perfettamente incolore. È solubile in alcool ed in etere.

gr. 0,0747 diedero cc. 25,2 di N a 14° e 755 mm.

Calcolato per $C_5H_{10}ON_4$: N % 39,43 ; Trovato : 39,18.

α-fenil-β-isobutil-urèa

$$CO\left\langle\begin{matrix} NH \, . \, C_6H_5 \\ NH \, . \, CH_2 \, . \, CH\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

Dall'azide dell'acido isobutil-carbammico ed anilina. Cristallizzata dall'alcool acquoso forma piccoli aghi che fondono a 158°. È insolubile in ligroina (0,710-0,720) poco solubile in etere e nel tetracloruro di carbonio, più solubile in alcool, cloroformio ed etere acetico. Cristallizza anche dal benzolo in piccole lamine, quadrate, lucenti.

Da gr. 0.1938 si sviluppano cc. 24,2 di N a 16° 764 mm.

Calcolato $C_{11}H_{16}ON_2$: N % 14,58 : Trovato : 14,63.

Riassumiamo in questo specchietto le proprietà fisiche delle azidi descritte in questa e nelle due note precedenti.

Azide dell'ac. metil-carbammico $CH_3 . NH . CO N_3$ p. f. 46°-47°

» »	bromometil-carbamm.	$CH_2.BrNH.CO.N_3$	instabili
» »	clorometil- »	$CH_2.Cl.NH.CO.N_3$	instabili
» »	etil- »	$C_2H_5.NH:CO.N_3$ p.f. 12° p.b. 90° a 28 mm.	
» »	propil- »	$C_3H_7.NH.CO.N_3$ p.b. 86° a 28 mm.	
» »	isopropil- »	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>CH.NH.CO.N_3$ p.f. - 44°	
» »	isobutil- »	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>CH.CH_2.NH.CO.N_3$ p.b. 94° a 22 mm.	
» »	difenil-metil- »	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}\!\!>CH.NH.CO.N_3$ p. f. 122°	

Palermo — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39

Su alcune incompatibilità farmaceutiche del salolo.

Nota di I. BELLUCCI.

Nella pratica farmaceutica avviene molto di frequente che due sostanze medicamentose solide, perfettamente asciutte, mescolate insieme alla temperatura ambiente dieno origine subito, o dopo un contatto più o meno prolungato, ad una massa di consistenza liquida o pastosa, in luogo di conservare l'originario stato solido.

Tali fenomeni di incompatibilità sono molto numerosi, specialmente fra quelle sostanze organiche d'uso farmaceutico che derivano dalla serie aromatica, ed abbracciano anche medicamenti in grande voga, e prescritti quindi con grande frequenza.

Ne viene di conseguenza che l'associazione di tali medicamenti nel maggior numero dei casi deve essere evitata in cartine ed anche in *cachets* o per lo meno accompagnata da una sostanza inerte ed assorbente intimamente mescolata.

È ormai classica una tabella in cui il Ruddimanck [1] fin dal 1896 ha raccolto i più notevoli casi di incompatibilità di tal genere, fino allora conosciuti. Oggi, sopratutto per la comparsa di tanti nuovi medicamenti, tali incompatibitità sono molto aumentate di numero e frequentemente occorre di vederne indicato qualche nuovo caso nei periodici d'indole farmaceutica.

Applicando i metodi fisico-chimici allo studio di queste cosidette miscele incompatibili si può giungere a determinare la natura dei prodotti liquidi o pastosi che esse generano alla temperatura ambiente. Dallo studio di numerosi casi, contrariamente alla ordinaria ed antica interpretazione, si è giunti così a stabilire che la liquefazione od il rammollimento di queste miscele non è in generale dovuto alla formazione di composti definiti, ma dipende dal fatto che le relative miscele eutettiche fondono a temperature presso a poco corrispondenti, ovvero inferiori a quelle degli ambienti ordinarî.

Il principale metodo di indagine che può adottarsi in tal caso è fondato sull'analisi termica delle miscele binarie costituite dalle sostanze solide che dànno origine al caso di incompatibilità. Dalle moltissime curve di congelamento, precisate fino ad oggi nel campo

[1] Annales de Pharmacie (1896).

delle miscele binarie organiche, soltanto un piccolo numero riguarda però gli accennati casi di incompatibilità, per i quali ultimi rimane tuttora aperto un largo campo, dalla cui esplorazione possono sempre attendersi risultati certamente importanti per la pratica farmaceutica, quanto interessanti da un punto di vista generale e teorico.

Nella presente Nota riferisco i risultati da me ottenuti nello studio termico di alcune miscele incompatibili a base di salolo. Di questo comunissimo medicamento, a quanto io conosco, era stato finora studiato termicamente da Caillè [1] soltanto l'incompatibilità relativa alle due miscele con canfora e con bromuro di canfora. Per la miscela salolo-canfora questo A. ha trovato unicamente un eutettico a $+6^0$, liquido perciò a temperatura ordinaria; per la miscela salolo-bromuro di canfora l'eutettico giace invece a $+21^0$, e non è quindi liquido che nel periodo estivo.

In miscela col salolo furono da me singolarmente adoperate le seguenti sostanze, scelte fra quelle che trovansi indicate quali incompatibili con esso: β-naftolo, antipirina, uretano, mentolo, cloralio idrato, timolo, guaiacolo. Per ciascuna di queste miscele ho stabilito la curva di solidificazione iniziale, operando sempre su 45 grammi di miscela, preventivamente fusa in largo tubo da saggio. La miscela veniva costantemente agitata durante il raffreddamento, fino a quando lo permetteva la sua consistenza, avendo anche cura di innestare a tempo opportuno qualche minuto cristallino della sostanza che si separava dalla massa fusa, allo scopo di evitare più che si poteva i fenomeni di soprafusione. Come risulterà dai dati qui sotto riferiti, soltanto per quattro miscele mi è stato possibile di stabilire la durata degli arresti eutettici; nei tre sistemi formati rispettivamente da salolo con mentolo, timolo e guaiacolo. la massa, dopo la cristallizzazione iniziale, diventa così fortemente vischiosa da produrre fenomeni accentuatissimi di sopra fusione.

In nessuno dei sistemi da me studiati si ha accenno a formazione di composti, ma soltanto si hanno dei semplici eutettici, quali trovansi qui indica[illegible]dine decrescente di temperatura e con la percentuale in salolo. Per avere maggior campo di raffronti sono riportate fra le miscele da me studiate anche le due esaminate dal Caillè (segnate con asterisco).

(1) C. R., *148*, 1458

MISCELE	Eutettici	
	Temperatura	% in salolo
Salolo-βNaftolo	34°	90
» –Antipirina	30	83
» –Uretano	29	86
» –Mentolo	28	45
» –Bromuro di canfora * .	21	64
» –Cloralio idrato	17	61
» –Timolo	13	66
» –Canfora *	6	56
» –Guaiacolo. . . . , .	3	53

Come vedesi le prime quattro o cinque miscele hanno temperature eutettiche notevolmente elevate e, difatti, esse divengono pastose solo alle elevate temperature estive ; le ultime miscele hanno invece temperature eutettiche basse e rimangono liquide alla ordinaria temperatura.

Salolo - β-*Naftolo* (Fig. 1).

Numero d' ordine	Compos. per cento in peso		Temperature iniziali di solidificaz.	Temperature eutettiche	Tempi di arresto eutettico
	Salolo	β-Naftolo			
1	100	0	42°	—	—
2	95	5	38,5	35°	4′
3	90	10	34	34,3	10
4	80	20	52,5	34,8	9
5	70	30	68	34,6	8
6	60	40	80	35	6,5
7	50	50	88	34,8	5
8	40	60	97,5	34,8	3,5
9	30	70	105	34,4	2
10	20	80	111	34,6	1
11	10	90	116.5	—	—
12	0	100	121,7	—	—

Salolo-Antipirina (Fig. 2).

Numero d' ordine	Compos. per cento in peso		Temperature iniziali di solidificaz.	Temperature eutettiche	Tempi di arresto eutettico
	Salolo	Antipirina			
1	100	0	42°	—	—
2	90	10	35	30°	6′
3	80	20	34	29	12
4	70	30	53	29,4	10
5	60	40	65	29,6	9
6	50	50	75	30	7
7	40	60	83	29,1	6
8	30	70	91	29,7	5
9	20	80	98	30	3
10	10	90	104,5	29	2
11	0	100	112,6	—	—

Salolo-Uretano (Fig. 3).

Numero d' ordine	Compos. per cento in peso		Temperature iniziali di solidificaz.	Temperature eutettiche	Tempi di arresto eutettico
	Salolo	Uretano			
1	100	0	42°	—	—
2	90	10	36,5	29°	2′
3	80	20	31	29	7
4	70	30	31	28,8	10
5	60	40	34	28,5	7
6	50	50	36,5	29	5
7	40	60	39	28,6	3,5
8	30	70	41,5	28,8	2
9	20	80	44	29	1,5
10	10	90	47	28,4	1
11	0	100	48,5	—	—

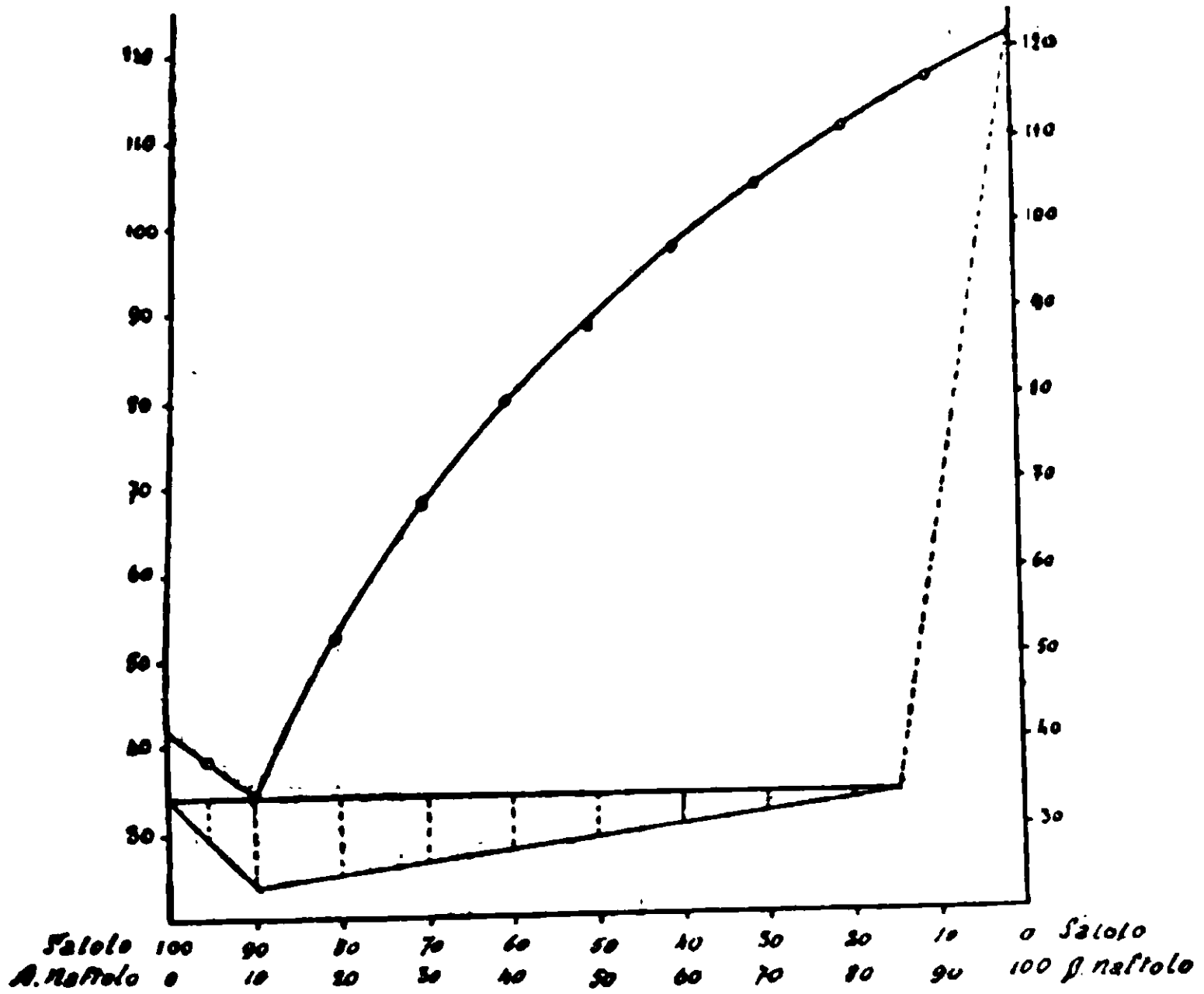
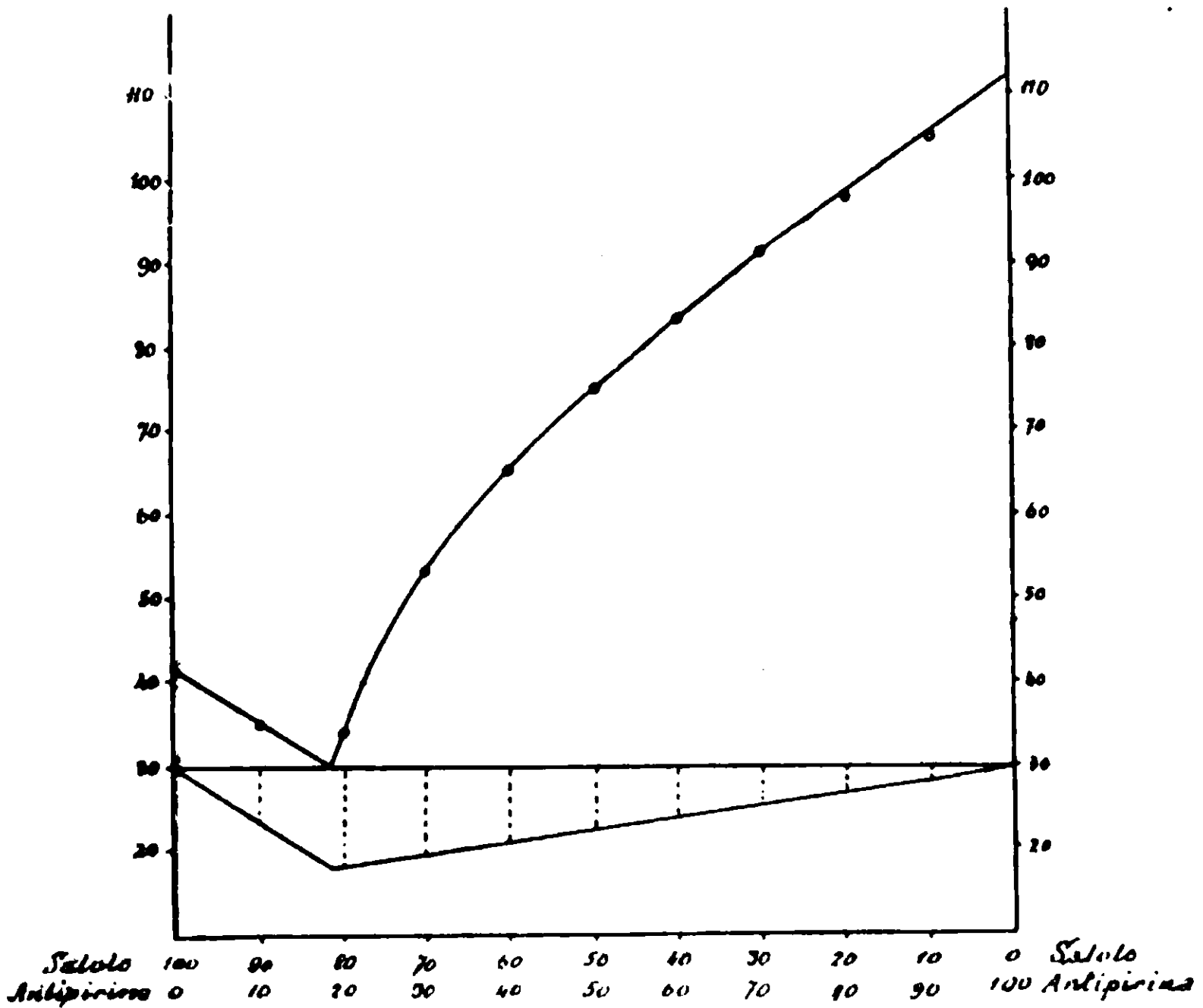
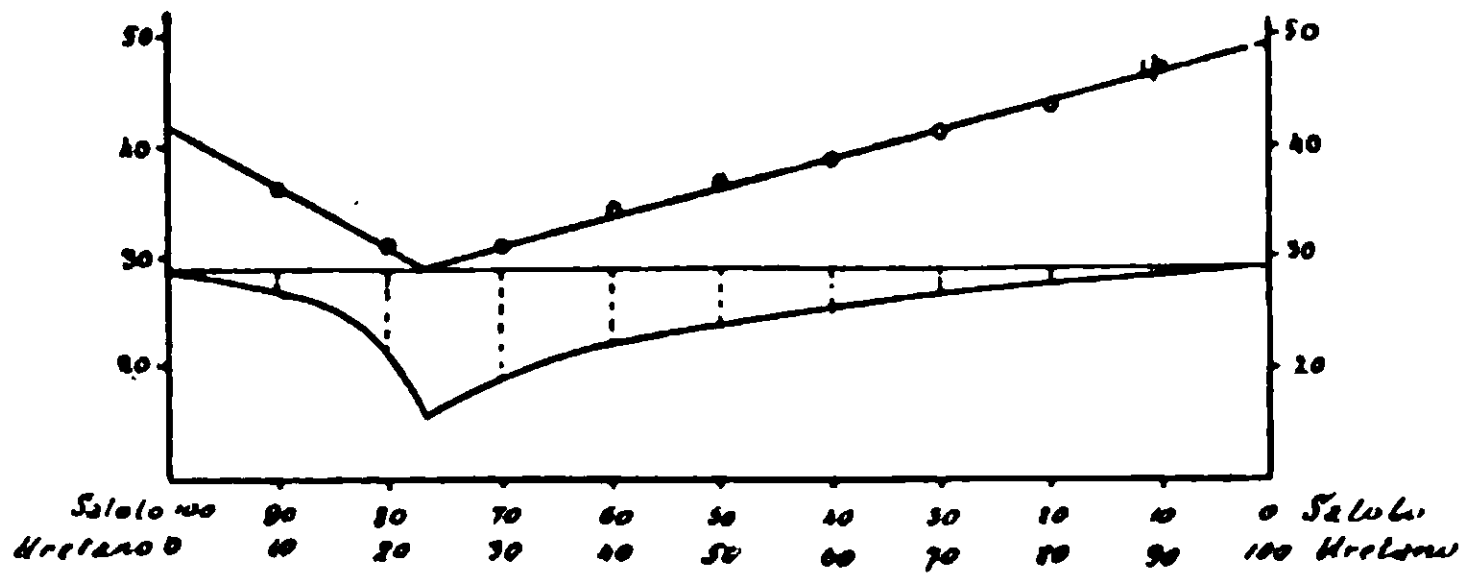



FIG. 3

Salolo-Mentolo (Fig. 4).

Numero d' ordine	Compos. per cento in peso		Temperature iniziali di solidificaz.
	Salolo	Mentolo	
1	100	0	42°
2	90	10	34,5
3	80	20	30,5
4	70	30	28,5
5	60	40	28
6	50	50	28
7	40	60	28,5
8	30	70	30
9	20	80	32,5
10	10	90	35
11	0	100	41,9

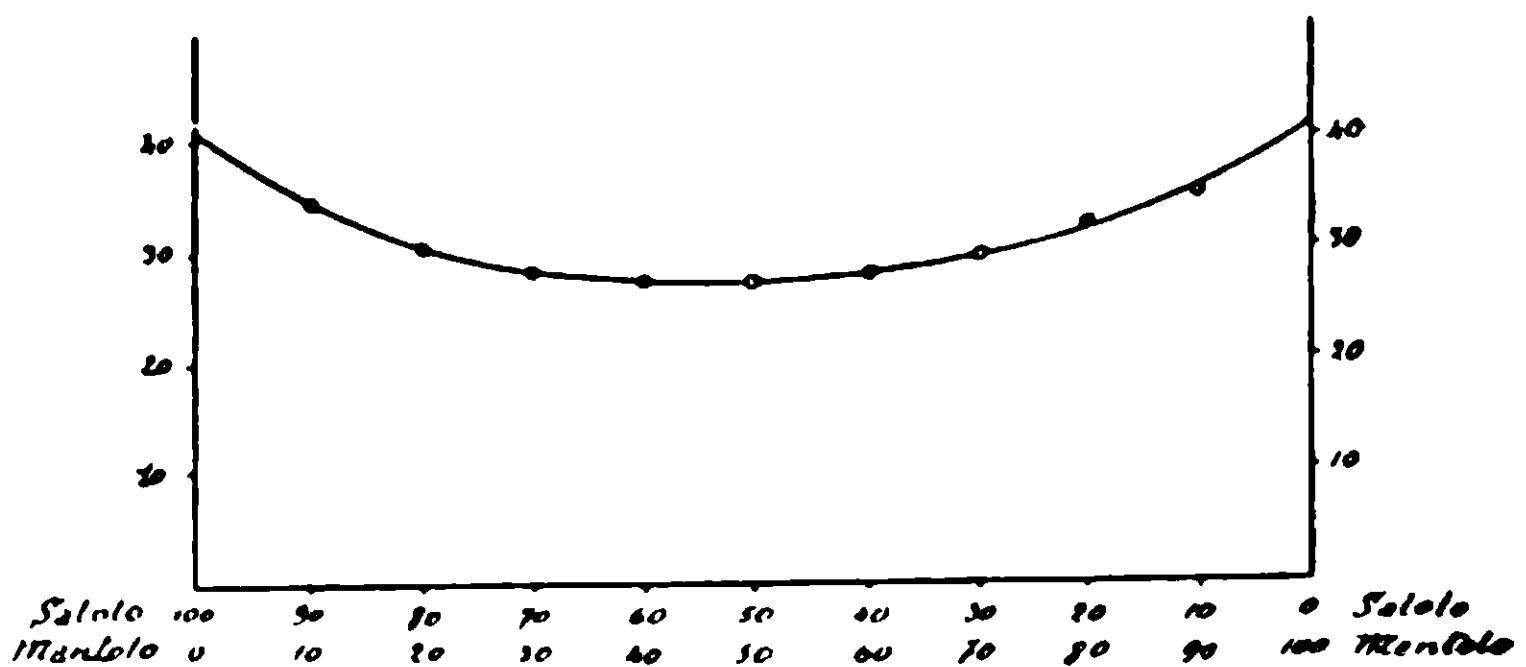



FIG. 4

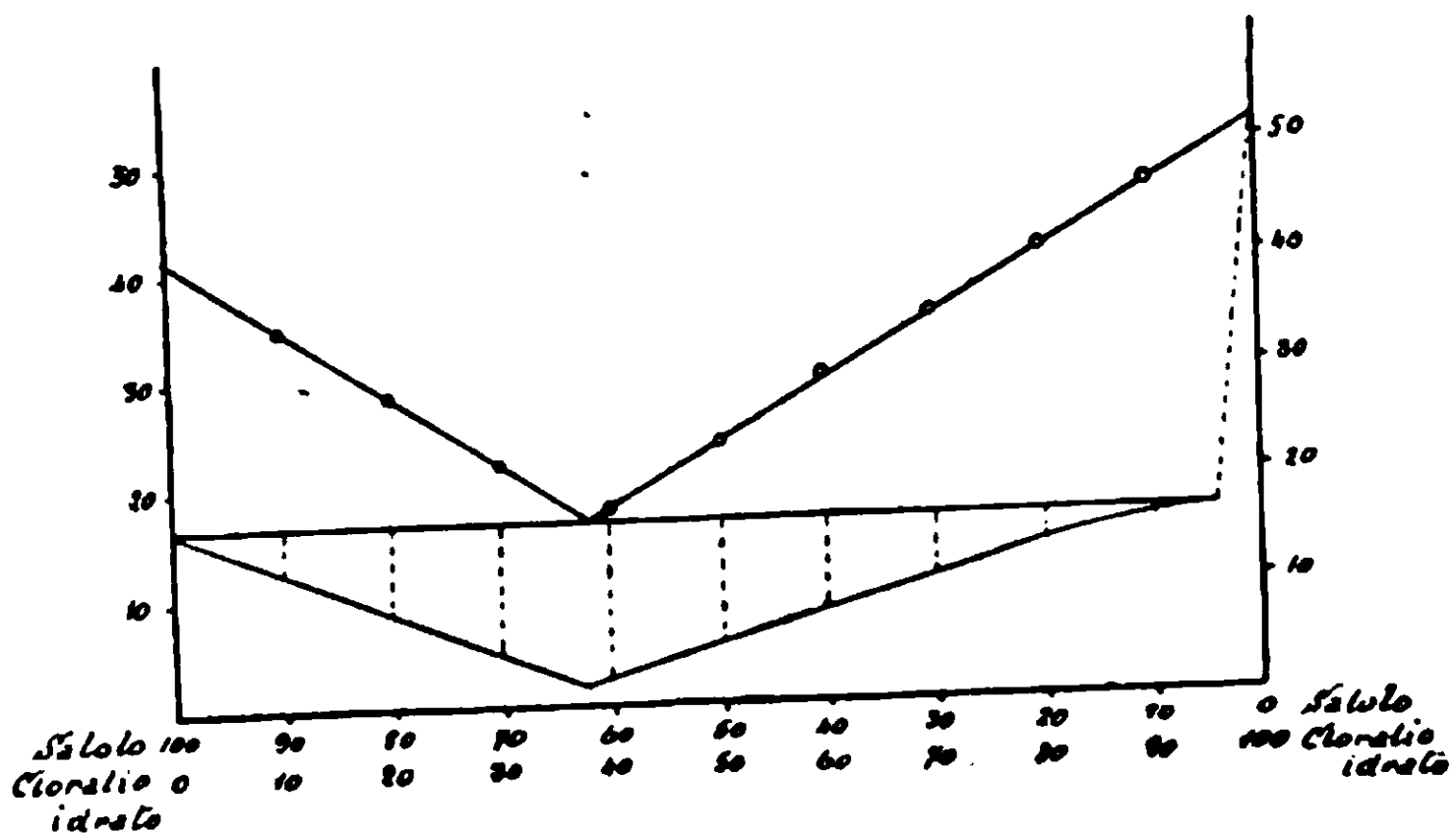
Nel sistema Salolo-Mentolo, come vedesi, si ha miscibilità completa allo stato solido e la curva di fusione è del tipo 3 di Roozeboom con un minimo a circa 28° e 45° % di Salolo.

Salolo-Cloralio idrato (Fig. 5).

Numero d' ordine	Compos. per cento in peso		Temperature iniziali di solidificaz.	Temperature eutettiche	Tempi di arresto eutettico
	Salolo	Cloralio idrato			
1	100	0	42°	—	—
2	90	10	35	14°	4'
3	80	20	28,5	14	8
4	70	30	22	14	12
5	60	40	18	13,8	14
6	50	50	24	13,2	11
7	40	60	30	13,6	8,5
8	30	70	35	14	6
9	20	80	41	13,7	3
10	10	90	47	13,8	1
11	0	100	51,4	—	—

FIG. 5

Salolo-Timolo (Fig. 6).

Numero d'ordine	Composiz. per cento in peso		Temper. iniziali di solidificazione
	Salolo	Timolo	
1	100	0	42°
2	90	10	34
3	80	20	26
4	70	30	18
5	60	40	17,5
6	50	50	23
7	40	60	29
8	30	70	34,5
9	20	80	40
10	10	90	46
11	0	100	51

Salolo-Guaiacolo (Fig. 6).

Numero d'ordine	Composiz. per cento in peso		Temper. iniziali di solidificazione
	Salolo	Guaiacolo	
1	100	0	42°
2	90	10	33
3	80	20	25
4	70	30	16,5
5	60	40	8
6	50	50	3,5
7	40	60	9
8	30	70	13,5
9	20	80	19
10	10	90	24,5
11	0	100	29

FIG. 6

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Ricerche sperimentali sulle rocce marnose dell' Umbria

Nota di DANTE BACHILLI.

La formazione dei grossi banchi marnosi di molte località umbre è spesso costituita da strati alternati di arenaria, marne e calcari, in cui da strati meno ricchi in carbonato di calcio (arenarie), si passa gradatamente, attraverso alle marne, a strati quasi esclusivamente costituiti di carbonato calcico.

Questi banchi, attribuiti al periodo eocenico dell' era terziaria, si riscontrano in molte altre regioni d' Italia, dove hanno dato origine a numerose cave di minerali da cemento e da calce idraulica, come a Casale Monferrato, a Sinigaglia, a Fabriano, a Civitavecchia etc.

Ho creduto opportuno studiare questi giacimenti in varie zone della regione umbra centrale, per constatare se anche questi potessero essere utilizzabili nella fabbricazione del cemento Portland, e le indagini hanno portato al risultato che le marne di Pontecentesimo, presso Foligno, sono veramente adatte a questo scopo, mentre le ricerche eseguite su minerali di altre località non hanno dato affidamento, sia per la costituzione della materia prima, spesso troppo ricca in silice, senza avere a distanza limitata banchi di calcare quasi puro per correggerla, sia per l' ubicazione non favorevole, e perciò non riferirò i risultati di queste ultime, ma soltanto quelli che riguardano i calcari di Pontecentesimo.

Fra le colline della Valle Topina, ve n' è una ricoperta per quasi tutta la sua estensione da un potente strato di calcare argilloso color cenere palombino, che a volte è visibile alla superficie per grandi tratti, mentre in altri punti è ricoperto dal terreno per un lieve spessore.

Questo strato procede uniformemente dai piedi fino alla cima della collina, mantenendosi press' a poco costante nella costituzione chimica, e sotto ad esso si adagia, pure uniforme e compatto, un altro strato di calcare, costituito quasi esclusivamente di carbonato di calcio, ben distinto dal sovrastante banco di calcare argilloso. Non mancano qua e là anche numerosi giacimenti di argilla schistosa.

Di un campione di marna e di un campione di calcare puro

esisteva già un' analisi (tabelle A-C) eseguita dai prof. Giorgis e Cenni, per incarico di uno dei proprietari, ed io ho analizzato un altro campione di marna, prelevato in un punto diverso dal primo, ed un campione di argilla (tabelle B-D).

TABELLA A — *Marna.*

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Umidità	Perdita al fuoco	Non dosati
18,05	5,62	3,47	37,91	0,75	1,44	32,37	0,39

TABELLA B — *Marna.*

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	$Na_2O + K_2O$	Umid.	Perdita al fuoco	Non dosati
18,68	9,26	1,63	35,31	0,277	0,356	1,13	1,84	33,07	0,287

TABELLA C — *Calcare.*

$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	MgO	Umidità	Perdita al fuoco	Non dosati
0,65	55,14	0,45	0,06	43,65	0,05

TABELLA D — *Argilla.*

SiO_2	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	Umidità	Perdita al fuoco	Non dosati
21,46	22,04	27,68	0,86	28,36	0,46

Determinando il peso specifico della marna A e del calcare C, con il metodo della bilancia idrostatica, ho trovato i valori:

marna: p. s. = 2,588 Calcare: p. s. = 2,685.

La composizione chimica dei due campioni di marna, prelevati ad una certa distanza l' uno dall' altro, risulta press' a poco omoge-

nea, specialmente per quanto riguarda la percentuale in ossido di calcio; e d' altra parte, verificandosi la favorevolissima condizione di avere nello stesso luogo e in grande quantità, marna, calcare e argilla, fra cui la marna presenta tutti i caratteri di una ottima materia prima per la fabbricazione del cemento a pronta, ho cercato di stabilire le condizioni più opportune per la preparazione di un buon cemento a lenta presa (anzichè a pronta), tipo Portland, con queste marne, correggendole opportunamente con il calcare, ed anche, occorrendo, con le argille, qualora la marna presentasse una costituzione chimica diversa.

Due sono le principali condizioni che determinano la formazione di cemento a lenta, piuttosto che di cemento a pronta, e cioè 1° la costituzione chimica del minerale o della miscela da cuocersi, 2° la temperatura. La percentuale degli ossidi basici (ossido di calcio ed ossido di magnesio) e quella delle anidridi acide deve essere tale che il loro rapporto, detto modulo di idraulicità, oscilli fra 1,8 e 2,2, norma che si ricorda nelle disposizioni regolamentari di tutti gli Stati, sanzionata dall' uso e dalle note esperienze di Michaelis, di Le Chatelier ed altri autori.

Ecco le principali formule:

Michaelis: $1{,}8 < \frac{Ca\,O}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} < 2{,}2$

Le Chatelier: $\frac{CaO + MgO}{SiO_2 - (Al_2O_3 + Fe_2O_3)} > 3$; $\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} < 3$

Newberry: $CaO = 2{,}8\,SiO_2 + 1{,}1\,Al_2O_3$; $\frac{CaO - Al_2O_3}{SiO_2} = 2{,}8$

Norma tedesca e svizzera: $1{,}7 < \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$

La norma russa è come la precedente.

Norma inglese: $\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 2.85$

Come è chiaro tutte queste formule si equivalgono, ed il significato di ciascuna è quello di stabilire le proporzioni dei componenti (calce-argilla) in modo da dar luogo alla formazione del silicato *tri*calcico ($3\,CaO \,.\, SiO_2$), che è il principale elemento di idraulicità. Inoltre la formula di Newberry e quella inglese danno anche spe-

ciale importanza alla percentuale di sesquiossido di alluminio (dato che la percentuale di silice sia costante fra 18 e 20); ed è naturale, poichè la presenza di maggiori quantità di allumina accelera la presa, a causa del diverso comportamento degli alluminati, di fronte all' acqua, rispetto ai silicati.

Il modulo di idraulicità calcolato per la marna della tabella A è = 1,42, valore che può essere portato rispettivamente a 1,8 e a 2,2, limiti minimo e massimo del modulo di idraulicità normale, per i cementi a lenta, facendo opportunamente due miscele di marna e calcare, la prima con 85 parti di marna e 15 di calcare, la seconda con 71 parti di marna e 29 di calcare. Tali miscele, e specialmente la seconda, hanno anche il vantaggio non trascurabile di diminuire la percentuale di alluminio.

Ma il modulo di idraulicità 1,8 — 2,2 è condizione necessaria, non sufficiente, per ottenere un buon cemento Portland; l' altra condizione già ricordata è la temperatuatura molto alta (1400°, circa, calor bianco), cui debbono essere sottoposti i minerali o le miscele nella cottura, mentre per un cemento a pronta bastano circa 800°. Questo fatto trova appunto la sua ragione nella differenza di costituzione di queste due qualità di cemento.

Fino agli 850° avviene la decomposizione completa del carbonato di calcio in ossido di calcio ed anidride carbonica, innalzandosi ancora la temperatura, comincia la decomposizione dell' argilla in silice ed allumina, che vanno a combinarsi con l' ossido di calcio a mano a mano che aumenta la temperatura, finchè tutta la calce sia combinata: a questo punto comincia la fusione della massa, indizio che la cottura del materiale è giunta a termine.

Tutto ciò costituisce la base teorica, sulla quale ho eseguito le esperienze per ottenere un cemento a lenta che rispondesse, in linea generale, ai caratteri fisici e meccanici dei comuni cementi Portland.

La marna, calcinata ad una temperatura di circa 800°, ha dato un ottimo cemento a pronta, color giallastro, di cui ho determinato il peso specifico (con un picnometro e adoperando benzolo purissimo) ed il tempo di presa, con l'ago di Vicat, seguendo le norme stabilite. Ecco i valori trovati :

Peso specifico = 3,01

Tempo impiegato per l' impasto: minuti 1.

		I	II	media
Tempo di presa	Inizio della presa: minuti	9	8	8'.30"
	Termine della presa: minuti	21	20	20'.30"

Acqua di impasto: 43 %.

Servendomi dei dati analitici della marna A e del calcare C, ho fatto dunque due miscele omogenee, di cui una aveva il modulo 1,8 e l'altra 2,2.

Comincio con la prima, che chiamo per brevità miscela N. 1, mentre chiamerò la seconda miscela N. 2.

Miscela N. 1.

Marna: 85 — calcare: 15 — modulo = 1,8.

I due minerali vennero polverizzati sottilissimamente in un piccolo molino a sfere, e quindi mescolati intimamente nelle suddette proporzioni. Kg. 3 della miscela furono impastati con pochissima acqua, e la pasta fu poi divisa in tanti piccoli dischi forati, del diametro esterno di circa cent. 8, che, dopo essere stati asciugati per qualche tempo all'aria, furono cotti in un fornino di prova in materiale refrattario.

Questo piccolo forno, espressamente costruito, ha forma di un tronco di piramide, alto circa 80 cent., a doppia parete, di cui l'interna refrattaria, e fra questa e l'esterna un forte strato di terra: una apertura della base comunica con una potente soffieria regolabile, per l'immissione dell'aria, che deve alimentare la combustione e inalzare la temperatura a 1400°.

In questo modo, facendo uso di coke, sono arrivato agevolmente al calor bianco. I dischi di materiale venivano disposti in due strati, alternati con altri tre strati di carbone, e dopo 3-4 ore la cottura era perfetta: i klinkers ottenuti erano di un color bruno verdastro (colorazione dovuta al ferrito di calcio) e presentavano dei punti di fusione incipiente; furono polverizzati sottilmente nel molino a sfere, ed il cemento ottenuto, di un color cenere, cui ho aggiunto il 2 % di solfato di calcio, dopo una stagionatura di circa venti giorni, ha dato i seguenti risultati:

Peso specifico = 3,04

Tempo impiegato per l'impasto: minuti 5

Tempo di presa { Inizio della presa: ore 1,35′
Termine della presa: ore 4,36′

Acqua di impasto: 29 %

Con la stessa miscela ho eseguito un'altra cottura, e sul nuovo cemento ho trovato:

Peso specifico = 3,06

Tempo impiegato per l'impasto: minuti 5

Tempo di presa { Inizio della presa: ore 1,33′
Termine della presa: ore 4,32′

Acqua di impasto: 28.5 %

Questi dati, specialmente quelli che riguardano il tempo di presa, non raggiungono ancora la media richiesta, ed allora ho fatto un'altra miscela di modulo di idraulicità = 2,2.

Miscela N. 2

Marna: 71 — calcare: 29 — modulo = 2,2.

Ho seguito le identiche norme come per le due esperienze precedenti, ed al cemento ottenuto, di un bel colore cenere palombino, ho aggiunto il 2 % di solfato di calcio in polvere finissima. Dopo stagionatura ho eseguito i saggi di cui do qui sotto i risultati:

Peso specifico = 3.17

Tempo impiegato per l'impasto: minuti 5

Tempo di presa { Inizio della presa: ore 2,29′
Termine della presa: ore 5,55′

Acqua di impasto: 28,5 %

Residuo allo staccio di 900 maglie: trascurabile

Indeformabilità determinata con gli aghi di Le-Chatelier: perfetta.

Gli impasti di questo cemento con acqua sono diventati, dopo alcuni giorni, durissimi, di consistenza lapidea, e dall'aspetto microcristallino caratteristico sulle superfici di frattura; anche gli impasti di cemento e sabbia normale (una parte di cemento per tre di sabbia) hanno dato buoni risultati per quanto riguarda la durezza e la resistenza.

Per la limitata quantità di cemento di cui disponevo non ho potuto determinare in kg. la resistenza alla trazione e alla compressione, ma la consistenza e la durezza degli impasti danno sicuro affidamento.

Questo tipo di cemento ottenuto con la miscela N. 2, risponde dunque ai caratteri fisici e meccanici ed alla composizione chimica di un buon cemento Portland.

Miscela N. 3.

Ho voluto fare delle prove di cottura anche con la marna della tabella B mescolandola con un altro calcare non della purezza di quello riportato alla tabella C, ma che conteneva il 2,47 % di anidride silicica. La miscela è stata fatta in modo da ottenere un modulo di idraulicità = 2,35 (modulo teorico secondo Michaelis); anche in questo caso ho ottenuto un ottimo cemento Portland:

Peso spefico = 3,147

Tempo impiegato per l'impasto: minuti 5

Tempo di presa { Inizio della presa: ore 2,47'
Termine della presa: ore 6,35'

Acqua d'impasto: 34 %

Residuo allo staccio di 900 maglie: gr. 0,91 %.

Indeformabilità: perfetta.

Resistenza alla trazione (dopo 8 giorni): Kg. 29 per cm².

(Questa prova di resistenza fu fatta su di un solo provino).

Da ultimo, adoperando la stessa marna, ho ottenuto, con un processo speciale, un cemento a pronta tipo Grénoble, che si rassomiglia perfettamente al Grénoble originale, per i caratteri fisici, per la speciale raffinatezza e per la maggiore resistenza alla trazione rispetto ai comuni cementi a pronta.

Ai saggi fatti dopo conveniente stagionatura, ha dato i seguenti risultati:

Peso specifico: 3,14.

Tempo impiegato per l'impasto: minuti 1',30".

Tempo di presa { Inizio della presa: minuti 4
Termine della presa: minuti 13

Acqua di impasto: 43 %

Residuo allo staccio di 900 maglie: 1,6 %

Indeformabilità: perfetta

Resistenza alla trazione { Dopo 8 giorni: Kg. 16,500
Dopo 28 giorni: Kg. 20,00

Un cemento Grénoble di una fabbrica di Marsiglia, ha dato questi risultati che concordano con quelli esposti sopra:

Peso specifico : 3,15.

Tempo impiegato per l'impasto: minuti 1',30".

Tempo di presa { Inizio della presa: minuti 4
Termine della presa: minuti 12

Acqua di impasto: 40 %

CONCLUSIONE.

1) Le marne di Pontecentesimo costituiscono un'ottima materia prima per la fabbricazione del cemento a pronta, calcinandole direttamente ad una temperatura di 800° circa.

2) Le prove fatte ed esposte in questa nota, dimostrano chiaramente come le marne stesse possano essere adoperate anche per la fabbricazione del Cemento Portland, con aggiunta di una certa quantità di calcare, facendo uso di una temperatura di 1400° circa, e seguendo tutte le norme stabilite dalla moderna tecnica sulla preparazione industriale dei cementi a lenta.

Gli esperimenti pratici hanno infatti dimostrato che da un cemento che fa presa in pochi minuti, si può passare ad un altro che comincia la presa dopo 2 ore e 47 minuti e la termina dopo 6 ore e 35 minuti. (Si conviene che un buon cemento a lenta non debba cominciare la presa prima di mezz'ora, nè terminarla prima di 5 ore).

Benchè le prove siano state fatte con pochissimo materiale, e con un forno di dimensioni il più possibile ridotte, pure i saggi fisici e meccanici eseguiti sui vari cementi ottenuti, hanno dato garanzia rassicurante riguardo ai cementi che si volessero preparare con questi materiali mescolati in grande quantità, e nello stesso rapporto; che anzi è lecito prevedere che questi calcari, qualora venis.

sero adibiti per la grande produzione con forni perfezionati (ad esempio i rotativi) daranno materiali idraulici anche migliori.

I pesi specifici trovati vanno aumentando di mano in mano che aumenta il modulo di idraulicità, e con lo scomparire della calce allo stato libero: da un valore di 3,01 per il cemento a pronta si arriva a 3,17; (il peso specifico medio dei cementi a pronta oseilla fra 2,85 e 3, e quello dei cementi a lenta fra 3,05 e 3,20).

Il modulo di idraulicità più conveniente per le miscele è 2,2, ma con tutta probabilità anche il modulo 2 può dare buoni risultati, e l'aggiunta del 2 °/₀ di solfato di calcio idrato (come si fa in quasi tutte le fabbriche per rallentare la presa), non pregiudica, nè sorpassa la percentuale prescritta nelle disposizioni del Ministero dei LL. PP. (massimo 1,2 °/₀ in SO_3).

3) Si può anche preparare un cemento eguale al Grénoble originale, che ha un valore molto superiore a quello del cemento a pronta comune; e qualora insieme alla marna del tipo analizzato venissero in luce altri strati di composizione diversa da questa, ed adatti per la fabbricazione della calce idraulica (cioè con una percentuale molto più forte in carbonato di calcio), anche questo nuovo materiale potrà dare il Portland, con aggiunta delle argille calcaree locali, che hanno il vantaggio di non essere plastiche, ma dure, condizione questa vantaggiosa nella confezione degli impasti.

A questo scopo, e a compimento di queste ricerche, sto studiando il comportamento di un'altra miscela di marna A, calcare C, e argilla D, di modulo di idraulicità = 2: in una prossima nota pubblicherò i risultati, insieme con le analisi chimiche di ciascun tipo di cemento ottenuto.

È da augurarsi intanto che anche nell'Umbria verde, ormai così progredita per il fiorire delle industrie, sorgano presto stabilimenti per la fabbricazione dei materiali cementizi, che costituiscono l'elemento essenziale delle moderne costruzioni.

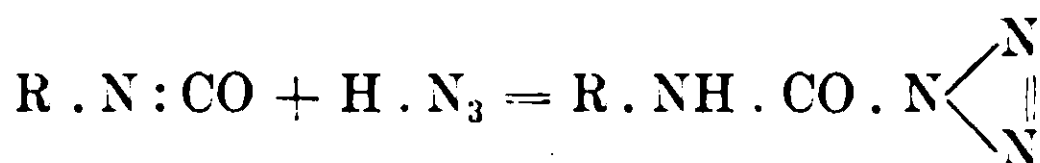
Roma, febbraio 1913 — Laboratorio Chimico Municipale e Laboratorio di Chimica industriale del R. Istituto tecnico.

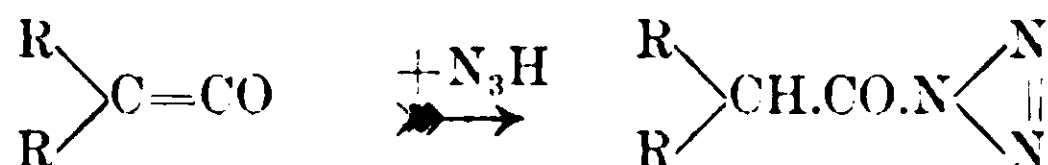
Azidi dell'acido carbammico dai cheteni.

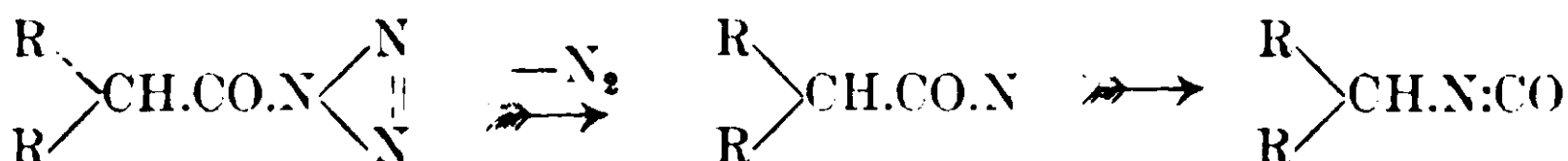
Nota VII di E. OLIVERI-MANDALÀ ed E. CALDERARO.

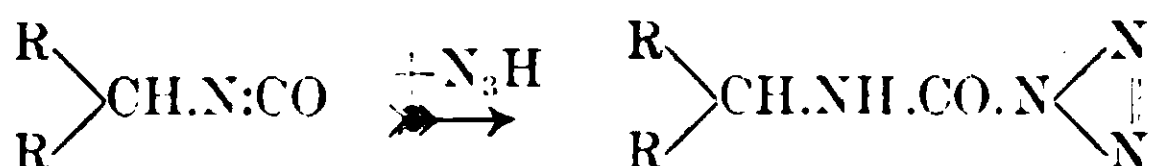
(Giunta il 25 febbraio 1913).

In una nota precedente uno di noi, assieme al D.r Noto, ha descritto un modo di formazione di azidi dell'acido carbammico per addizione dell'acido azotidrico agli eteri dell'acido isocianico.

$$R.N:CO + H.N_3 = R.NH.CO.N\left\langle\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right.$$

In questa esponiamo i risultati avuti coi cheteni, i quali con la diazoimmide dànno pure azidi dell'acido carbammico. La formazione di queste ultime non può spiegarsi, ove non si ammetta che la reazione proceda in diverse fasi: cioè che dapprima si formi l'azide del carboacido

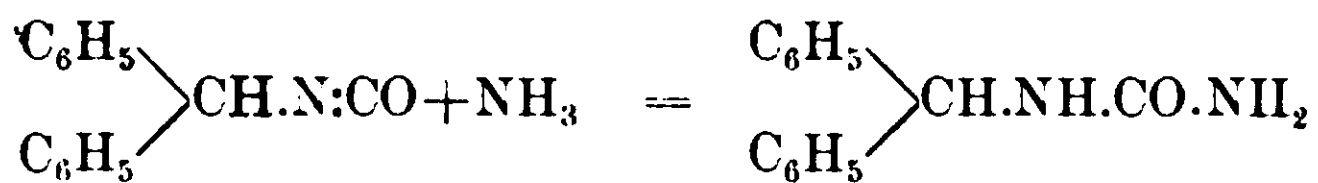
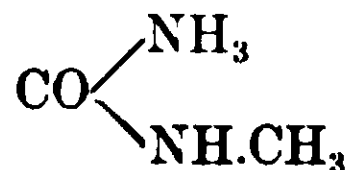
$$\begin{matrix}R\\ R\end{matrix}\!\!>C=CO \xrightarrow{+N_3H} \begin{matrix}R\\ R\end{matrix}\!\!>CH.CO.N\left\langle\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right.$$

la quale, per la sua instabilità, elimina due atomi di azoto, formando isocianato

$$\begin{matrix}R\\ R\end{matrix}\!\!>CH.CO.N\left\langle\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right. \xrightarrow{-N_2} \begin{matrix}R\\ R\end{matrix}\!\!>CH.CO.N \longrightarrow \begin{matrix}R\\ R\end{matrix}\!\!>CH.N:CO$$

da cui poi si perviene per ulteriore addizione d'un altra molecola di acido azotidrico all'azide dell'acido carbammico corrispondente:

$$\begin{matrix}R\\ R\end{matrix}\!\!>CH.N:CO \xrightarrow{+N_3H} \begin{matrix}R\\ R\end{matrix}\!\!>CH.NH.CO.N\left\langle\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right.$$

Noi però non siamo riusciti, aggiungendo ad una soluzione eterea di difenil-chetene dell'acido azotidrico in quantità esattamente equimolecolari, ad arrestarci alla prima fase della reazione; poichè durante l'evaporazione dell'etere in corrente d'aria, dal prodotto della reazione cominciava a svilupparsi azoto e si otteneva alla fine un residuo sciropposo di difficile purificazione. Esso constava in massima parte d'isocianato che non potemmo isolare allo stato puro, ma che è stato caratterizzato trasformandolo con ammoniaca alcoolica nella difenil-metil-urèa.

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.N{:}CO + NH_3 = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.NH.CO.NH_2$$

Azide dell'acido metil-carbammico

$$CO\begin{matrix}\diagup NH_3\\ \diagdown NH.CH_3\end{matrix}$$

Il chetene l'abbiamo preparato seguendo i dati di Staundinger e Klever [1] disponendo l'esperienza in questo modo: In un pallone della capacità di 1500 cc, contenente 400 cc. di etere assoluto e gr. 36 di raspatura di zinco abbiamo adottato un turacciolo a tre fori, in uno dei quali veniva innestato un refrigerante a doppio riflusso, in un altro si attaccava un imbuto a rubinetto da cui si faceva gocciolare gr. 100 di bromuro di bromoacetile ed al terzo foro si adattava un tubo a sviluppo per la corrente di anidride carbonica. L'estremità superiore del refrigerante veniva connessa a mezzo di un tubo adduttore ad una boccia Drechsel, raffreddata esternamente con sale e neve, la quale conteneva la soluzione eterea di acido azotidrico ove si faceva avvenire la condensazione col chetene. Terminata la reazione, alla soluzione eterea si aggiungevano circa 50 cc. di ligroina (0,710-0,720) e si scacciava l'etere distillando a b. m. Durante la distillazione un po' di azide veniva trasportata dai vapori dell'etere. La ligroina rimasta nel pallone, dopo completo raffreddamento, lasciava deporre l'azide sotto forma di lamine lucenti sottili che fondono a 46°-47°. Se la soluzione si fa raffreddare molto lentamente si ottengono delle grosse tavole allungate, sottili, striate longitudinalmente. L'azide è discretamente solubile in acqua, molto solubile in etere, alcool, benzolo e cloroformio, quasi insolubile a freddo nell'etere di petrolio, poco solubile a caldo. É molto volatile, caustica, e provoca dolori al capo respirata a lungo.

Gr. 0,0832 di sostanza diedero cc. 40 di N a 760 mm. e 16°.

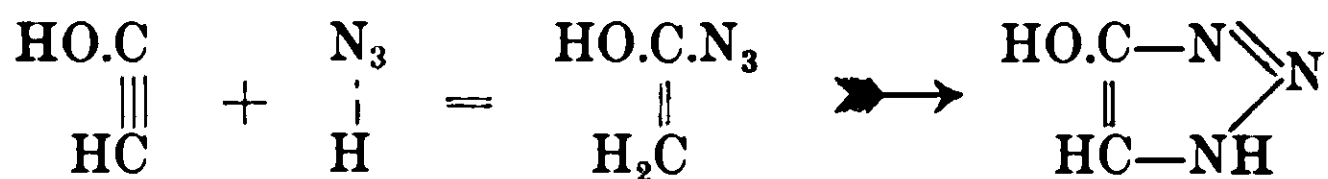
Calc. per $C_2H_4ON_4$: N % 56.

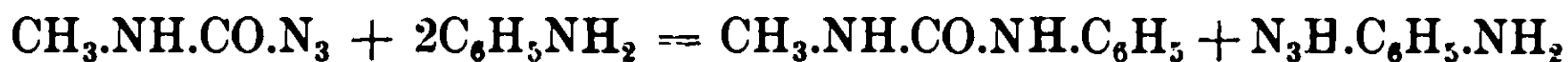
Trovato: » 56,08.

La formazione dell'azide mostra che il chetene ha reagito nella forma chetonica, data da Standinger e Klever e non secondo quella ossidrilica di un ossiacetilene $CH \equiv C.OH$ proposta da Wilsmore. Da

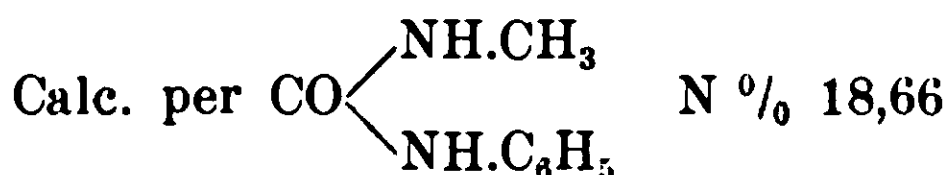
(1) Berichte *41*, 595, 1908.

una formula ossidrilica avremmo dovuto ottenere, nello stesso modo come reagiscono i derivati dell'acetilene [1], l'ossitriazolo:

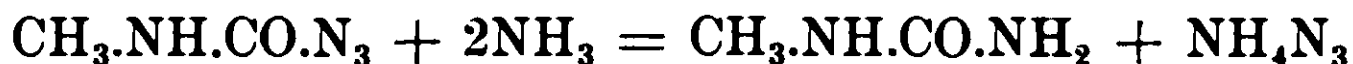
$$\begin{matrix} HO.C \\ ||| \\ HC \end{matrix} + \begin{matrix} N_3 \\ | \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} HO.C.N_3 \\ || \\ H_2C \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HO.C-N \\ || \\ HC-NH \end{matrix} \!\!>\!\! N$$

Azione dell'anilina sull'azide. — Con l'anilina la sostanza si decompone in metil-fenil-urèa simmetrica ed in azotidrato di anilina secondo l'equazione:

$$CH_3.NH.CO.N_3 + 2C_6H_5NH_2 = CH_3.NH.CO.NH.C_6H_5 + N_3H.C_6H_5.NH_2$$

Gr. 1 di azide (1 mol.) e gr. 1,9 di anilina (2 mol.) sciolti in 20 cc. di alcool assoluto, si riscaldano all'ebollizione per mezz'ora circa. Si evapora quindi l'alcool ed il residuo dell'evaporazione si cristallizza dall'acqua con aggiunta di carbone animale. Le acque che rimangono dopo la cristallizzazione contengono disciolte l'azotidrato di anilina. L'urèa fonde a 150 [2].

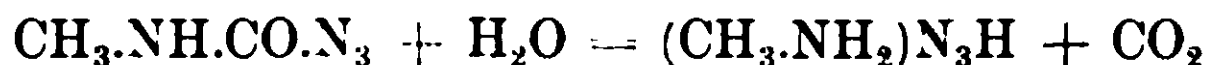
Gr. 0,1863 fornirono cc. 29,6 di N a 16° e 762 mm.

Calc. per $CO\begin{matrix} \diagup NH.CH_3 \\ \diagdown NH.C_6H_5 \end{matrix}$ N % 18,66

Trovato: N % 18,57

Azione dell'ammoniaca alcoolica sull'azide. — L'azide fatta digerire per parecchie ore con una soluzione alcoolica satura di ammoniaca si decompone in azotidrato ammonico e metil-urèa.

$$CH_3.NH.CO.N_3 + 2NH_3 = CH_3.NH.CO.NH_2 + NH_4N_3$$

Per isolare quest'ultima, si scaccia l'alcool, si scioglie il reriduo in poca acqua e si aggiunge qualche goccia di alcali per decomporre il sale ammonico. Indi si evapora di nuovo la soluzione ed il residuo si estrae con alcool, il quale per evaporazione abbandona la metil-urèa abbastanza pura dal punto di fusione 99°.

Azione dell'acqua. — Con l'acqua all'ebollizione l'azide si decompone in anidride carbonica, acido azotidrico e metilammina (azotidrato di metilammina).

$$CH_3.NH.CO.N_3 + H_2O = (CH_3.NH_2)N_3H + CO_2$$

Per evaporazione della soluzione acquosa in essiccatore su acido solforico rimane l'azotidrato di metilammina che si purifica cristal-

(1) Oliveri e Coppola - R. Acc. Lincei, XIX, serie 5. fasc. 9 (1910).
(2) Berichte 30, 650. 1897.

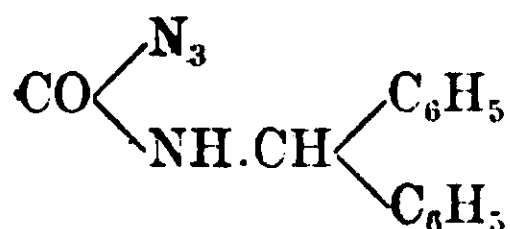
lizzandolo da un miscuglio di alcool ed etere. É molto solubile in alcool e acqua, insolubile in etere. È deliquescente. Non ha un punto di fusione ben netto. A 115° è completamente fuso.

Da gr. 0,0629 si ottennero cc. 40,2 a 15° e 769 mm.

Calc. per CH_6N_4 : N % 75,67

Trovato : N % 75,28.

Azide dell'acido difenil-metil-carbammico.

$$CO\begin{cases}N_3 \\ NH.CH\begin{cases}C_6H_5 \\ C_6H_5\end{cases}\end{cases}$$

Difenilchetene ed acido azotidrico. — Il difenilchetene è stato preparato secondo le indicazioni di Schroeter ([1]) riscaldando in corrente di anidride carbonica a 60° gr. 15 di azibenzile sciolto in 60 cc. di benzolo. Quando lo sviluppo di azoto era quasi cessato, noi aumentammo la temperatura del bagno ad olio e distillammo circa la metà del solvente. Dopo completo raffreddamento in corrente di anidride carbonica si aggiunse alla soluzione benzolica rimasta, contenente il chetene, una soluzione di acido azotidrico in etere assoluto. Il liquido dapprima fortemente colorato in rosso, si scolora in parte, si riscalda e contemporaneamente sviluppa azoto. Cessato lo sviluppo gassoso si mette a riscaldare a b. m. Comincia di nuovo a svolgersi azoto. Si sospende il riscaldamento dopo circa un'ora quando cioè non si sviluppa più azoto. Indi si lascia la soluzione eterea-benzolica in riposo per 12 ore. Col lento raffreddamento si ottengono dei grossi prismi retti, a base quadrata, allungati, sottili, striati longitudinalmente i quali costituiscono il prodotto della reazione, abbastanza puro. La soluzione benzolica per evaporazione lascia una massa cristallina, colorata in giallo, costituita dall'azide molto impura. Si purifica cristallizzandola dal benzolo e lavandola poi abbondantemente sul filtro con etere di petrolio fino a che le acque di lavaggio passano incolori. Ricristallizzata dal benzolo, si presenta in piccoli aghi setacei, perfettamente bianchi i quali fondono a 121°-123°. L'azide è insolubile nell'acqua e nell'etere di petrolio, poco solubile in benzolo, solubile in alcool, etere, cloroformio, etere acetico.

([1]) **Berichte, 32, 2346, 1909.**

Gr. 0,2065 diedero gr. 0,5058 di CO_2 e gr. 0,0928 di H_2O

Gr. 0,1169 diedero cc. 21,7 di N a 14° e 769 mm.

Su 100 parti:

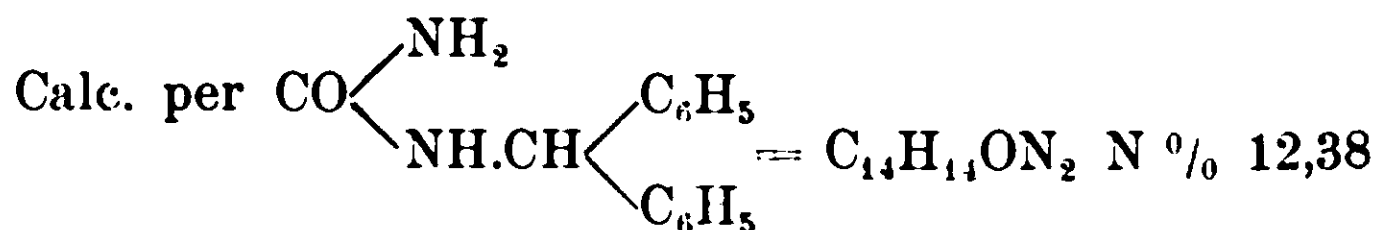
Calc. per $C_{14}H_{12}ON_4$: C 66,68 ; H 4,76 ; N 22,22

Trovato : C 66,80 ; H 4,93 ; N 21,95.

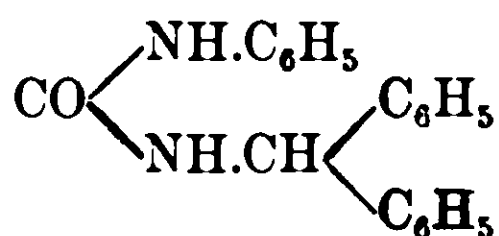
Azione dell'ammoniaca. — L'azide trattata con ammoniaca dà la difenil-metil-urèa asimmetrica, gr. 4 di azide si riscaldano per 4 ore in tubo chiuso a 100°-110° con una soluzione alcoolica satura di ammoniaca. Per aggiunta di acqua precipita dalla soluzione alcoolica l'urèa. Cristallizzata dall'acqua con carbone animale forma dei fini aghi che fondono a 143° [1].

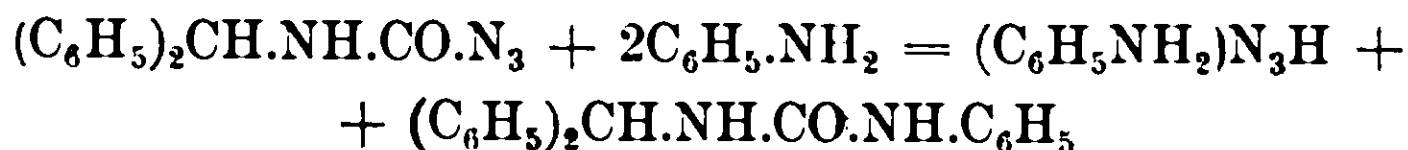
È poco solubile in etere ed in benzolo, discretamente solubile in cloroformio e nell'etere acetico.

Da gr. 0,1852 si raccolsero cc. 19,6 di N a 15° e 763 mm.

Calc. per $CO\langle^{NH_2}_{NH.CH\langle^{C_6H_5}_{C_6H_5}} = C_{14}H_{14}ON_2$ N % 12,38

Trovato : N % 12,44.

α-fenil β-difenilmetilurèa

$$CO\langle^{NH.C_6H_5}_{NH.CH\langle^{C_6H_5}_{C_6H_5}}$$

Per azione dell'anilina l'azide si trasforma in difenil-fenil-urèa simmetrica

$$(C_6H_5)_2CH.NH.CO.N_3 + 2C_6H_5.NH_2 = (C_6H_5NH_2)N_3H +$$
$$+ (C_6H_5)_2CH.NH.CO.NH.C_6H_5$$

Gr. 5 di azide (1 mol.) e gr. 3,7 di anilina (2 mol.) sciolti in 30 cc. di alcool assoluto vengono riscaldati per 2 ore in tubo chiuso alla temperatura di 90°.

Durante il riscaldamento cominciano a separarsi dei piccoli cristalli, i quali aumentano gradatamente fino a tappezzare completamente le pareti del tubo. I cristalli sono costituiti da un miscuglio di urèa e di azotidrato di anilina. Per separare quest'ultima si lava abbondantemente sul filtro con acqua la massa cristallina ed il residuo

(1) Berichte 19, 2130, 1886.

insolubile si cristallizza da molto alcool. L'urèa si presenta in piccoli cristallini setacei che fondono a 208°-209°. È insolubile in acqua ed in alcool a freddo, pochissimo solubile in etere, benzolo, ligroina, molto solubile in acido acetico ed in cloroformio. Si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione rosso-arancio.

Gr. 0,2135 di sostanza diedero gr. 0,6210 di CO_2 e gr. 0,1201 di H_2O .

Gr. 0,2397 di sostanza diedero cc. 18,9 di N a 14° a 760 mm.

In 100 parti :

Calc. per $C_{20}H_{18}ON_2$: C 79,47 ; H 5,96 ; N 9,27

Trovato : C 79,32 ; H 6,25 ; N 9,28.

Palermo — Istituto Chimico della R. Università.

Eterificazione di o-ossiazocomposti.

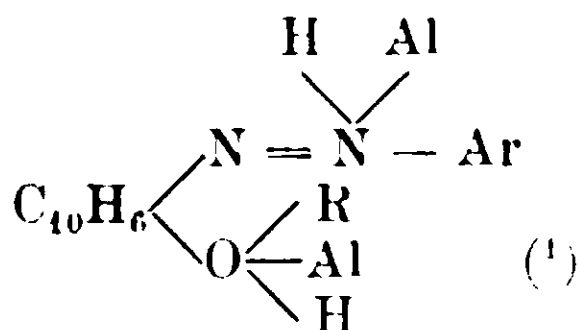
Nota II di G. CHARRIER e G. FERRERI.

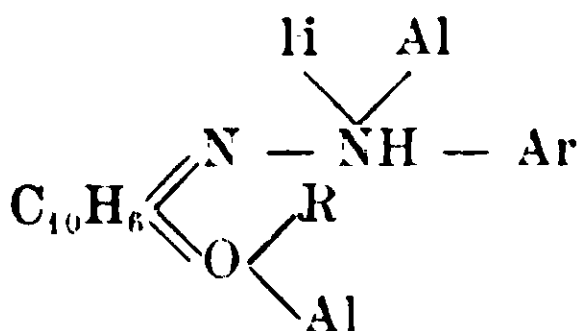
Continuando lo studio degli eteri che si ottengono per azione dei solfati alchilici, in presenza di soluzioni alcaline concentrate, sugli o-ossiazocomposti, derivanti dalla copulazione dei sali di diazonio col β-naftol, descriviamo nella presente nota alcuni nuovi composti di questa serie. Dall'esame di essi e di quelli descritti nella Nota I [1] si può dedurre che le proprietà basiche di questi corpi sono accresciute dalla presenza dell'ossidrile o di gruppi ossidrilici eterificati (metossile, etossile) nel nucleo benzenico, mentre sono fortemente diminuite, cosa facile a prevedersi, dall'entrata di gruppi negativi (nitrogruppo, alogeni, ecc.): infatti mentre i derivati degli anisil-, fenetil- e ossifenil-azoβnaftoli si sciolgono facilmente negli acidi diluiti, e forniscono, per es., cloridrati capaci di cristallizzare dall'acido cloridrico diluito, i derivati del fenilazoβnaftol e omologhi sono meno solubili negli acidi diluiti, e infine i derivati contenenti nel nucleo benzenico atomi di alogeni o nitrogruppi sono quasi insolubili negli acidi diluiti, e i loro sali possono solamente venir preparati operando in soluzioni in etere assoluto. Anche la loro stabilità di fronte agli agenti di saponificazione (acidi diluiti) va crescendo in ragione diretta del loro potere basico.

[1] G. *42*, II, 117 (1912).

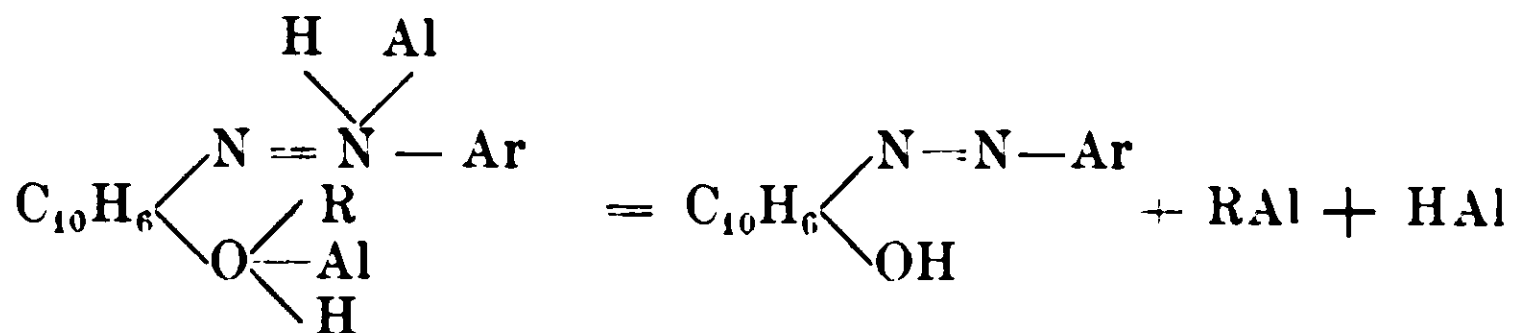
Per quanto concerne la loro basicità, gli eteri degli arilazo-βnaftoli si comportano generalmente come basi biacide: facendo agire in soluzione in etere assoluto una quantità sufficiente di idracido si ottengono sempre dei sali del tipo $C_{10}H_6<\begin{matrix}N = N - Ar \\ OR . 2HAl\end{matrix}$: soltanto operando in condizioni speciali questi composti possono funzionare da basi monoacide. I sali, che gli eteri degli arilazoβnaftoli dànno cogli idracidi, contenenti due molecole di questi, sono in generale sostanze ben cristallizzate, solubili in alcool e negli altri solventi organici con parziale dissociazione insolubili in etere e in benzolo in presenza di acido cloridrico, decomposti istantaneamente dall'acqua. All'aria secca sono abbastanza stabili, mentre perdono rapidamente l'acido all'aria umida, e dopo poco tempo sono decomposti completamente.

La struttura di questi sali, a nostro avviso, si può dedurre dal loro comportamento al riscaldamento, poichè scaldati a 100° si scindono in una molecola dell'arilazoβnaftol, da cui derivano, in una di idracido e in una dell'alogenuro del radicale alcoolico che contengono. Ammettendo per gli eteri degli arilazoβnaftoli la struttura di veri azocomposti, struttura ammessa generalmente per gli eteri degli altri o-ossiazocomposti e da noi dimostrata per questa nuova serie colla riduzione e coll'azione dell'acido nitrico, e inoltre considerando come sali di ammonio sostituiti i sali descritti nella Nota I, per le ragioni colà esposte, dobbiamo attribuire a questi sali, contenenti due molecole di idracido, la struttura di sali di ammonio e di ossonio sostituiti, formulandoli collo schema seguente:

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}N = \overset{H\ \ Al}{\overset{\diagdown\diagup}{N}} - Ar \\ O\begin{matrix}\diagup R \\ - Al \\ \diagdown H\end{matrix}\end{matrix}$$ (1)

(1) Facciamo notare come anche colla formola chinonica

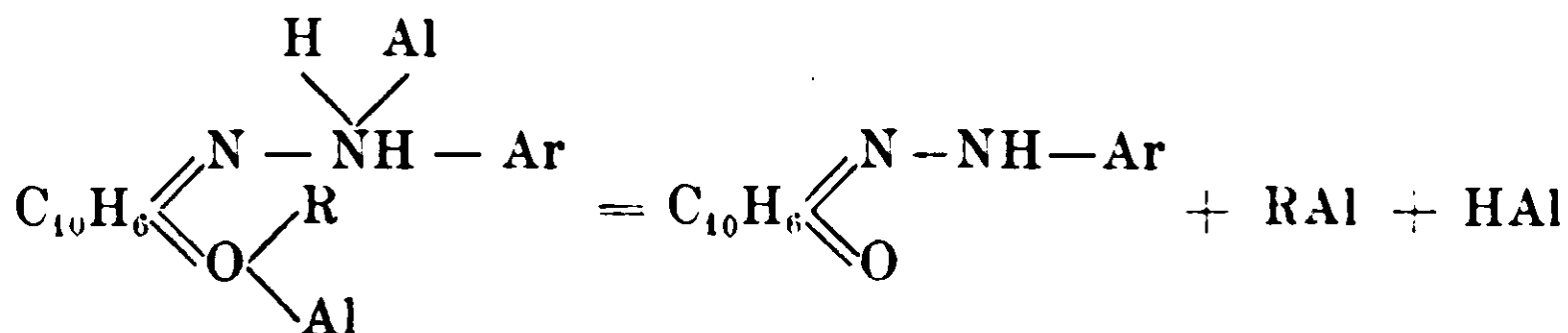
$$C_{10}H_6\begin{matrix}\nearrow N - \overset{H\ \ Al}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}H - Ar \\ \searrow O\begin{matrix}\diagup R \\ \diagdown Al\end{matrix}\end{matrix}$$

si possa interpretare la scissione prodotta dal calore sui sali degli eteri

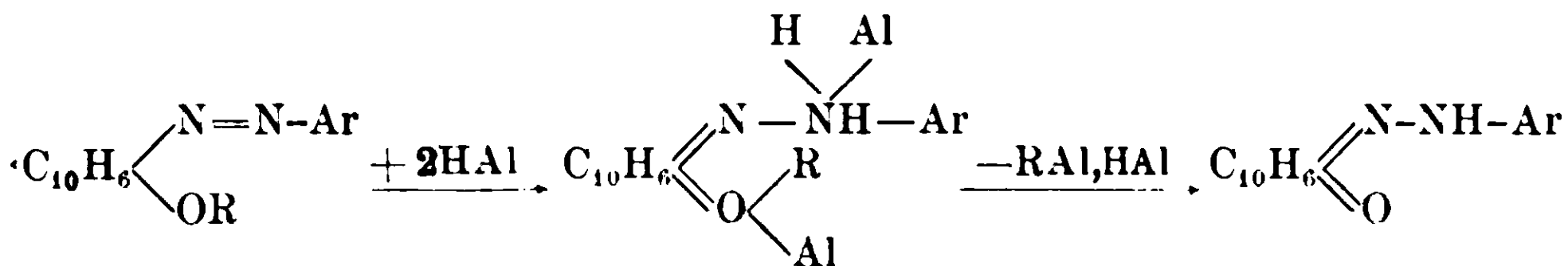
L'azione del calore su questi sali può venir così facilmente rappresentata dall'equazione:

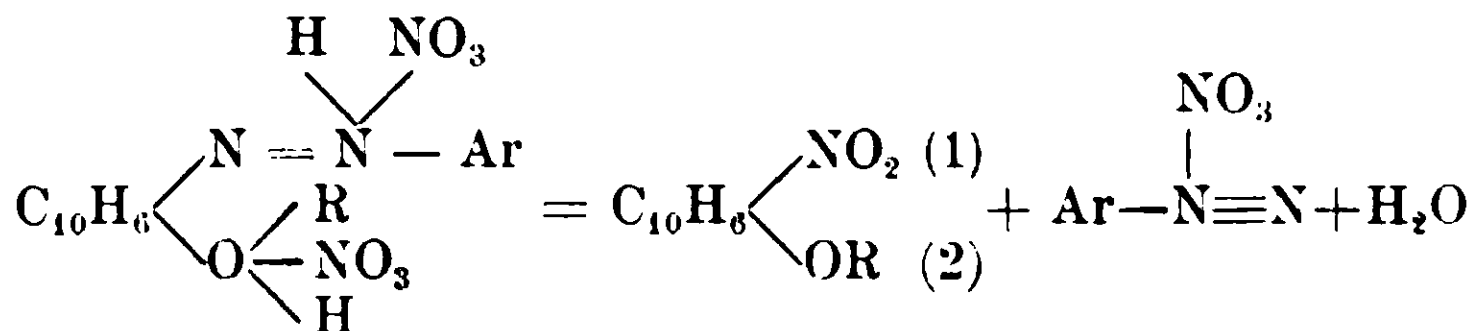
$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = \overset{H\ \ Al}{\overset{\diagdown\diagup}{N}} - Ar \\ O\overset{R}{\underset{H}{\leftarrow}}Al \end{array}\right. = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = N - Ar \\ OH \end{array}\right. + RAl + HAl$$

La struttura, che noi proponiamo per i sali degli eteri degli arilazoβnaftoli, si fonda dunque sulla formazione dell'alogenuro alchilico, dovendosi ammettere che il radicale alcoolico e l'atomo di alogeno siano legati allo stesso atomo nella molecola, ed essendo di-

---

degli arilazo-βnaftoli cogli acidi alogenici, che avverrebbe in questo caso secondo l'equazione:

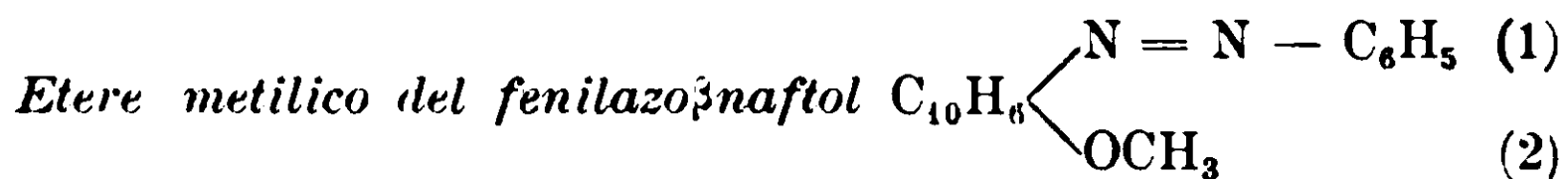
$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N - \overset{H\ \ Al}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}H - Ar \\ O\overset{R}{\underset{Al}{<}} \end{array}\right. = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N - NH - Ar \\ O \end{array}\right. + RAl + HAl$$

anzi come questa formulazione permetta di rappresentare il passaggio dalla struttura evidentemente azoica degli eteri alla struttura chinonica da molti attribuita agli arilazoβnaftoli:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = N - Ar \\ OR \end{array}\right. \xrightarrow{+2HAl} C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N - \overset{H\ \ Al}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}H - Ar \\ O\overset{R}{\underset{Al}{<}} \end{array}\right. \xrightarrow{-RAl,HAl} C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N - NH - Ar \\ O \end{array}\right.$$

Però attribuendo in modo generale ai sali degli eteri degli arilazo-βnaftoli, la struttura chinonica, non si spiega in modo soddisfacente, nè l'azione dell'acqua sui cloridrati, nè la decomposizione dei nitrati degli stessi eteri, di cui stiamo ora occupandoci e che avviene, adottando la formola azoica, verisimilmente secondo lo schema segnente:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = \overset{H\ \ NO_3}{\overset{\diagdown\diagup}{N}} - Ar \\ O\overset{R}{\underset{H}{\leftarrow}}NO_3 \end{array}\right. = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} NO_2\ (1) \\ OR\ \ (2) \end{array}\right. + Ar-\overset{NO_3}{\overset{|}{N}}\equiv N + H_2O$$

Ai sali degli ossiazocomposti ed eteri cogli idracidi venne attribuita, partendo generalmente da considerazioni teoriche, la struttura di sali di ossonio da Fox ed Hewitt [« Journ. of Chem. Soc. », *93*, **333** (1908)] e da Hantzsch [B. *42*, **2134** (1909)].

mostrato che il primo è legato all'atomo di ossigeno dell'ossidrile naftolico. Una trasposizione intramolecolare del radicale alcoolico nell'atto della formazione del sale va esclusa per la natura dei prodotti di riduzione che abbiamo ottenuto dal cloridrato dell'etere etilico del fenilazoβnaftol in soluzione cloridrica con polvere di zinco e pel fatto, del quale sarà parola nella parte sperimentale, che i sali degli eteri degli arilazoβnaftoli, trattati con acqua o con soluzioni alcaline, ridanno gli eteri corrispondenti.

Coll'acido nitrico in soluzione in etere, gli eteri degli arilazo-βnaftoli dànno composti ben cristallizzati, stabili all'aria, poco solubili in etere, più solubili in alcool e cloroformio, insolubili in benzolo e ligroina, del cui comportamento riferiremo in una Nota III.

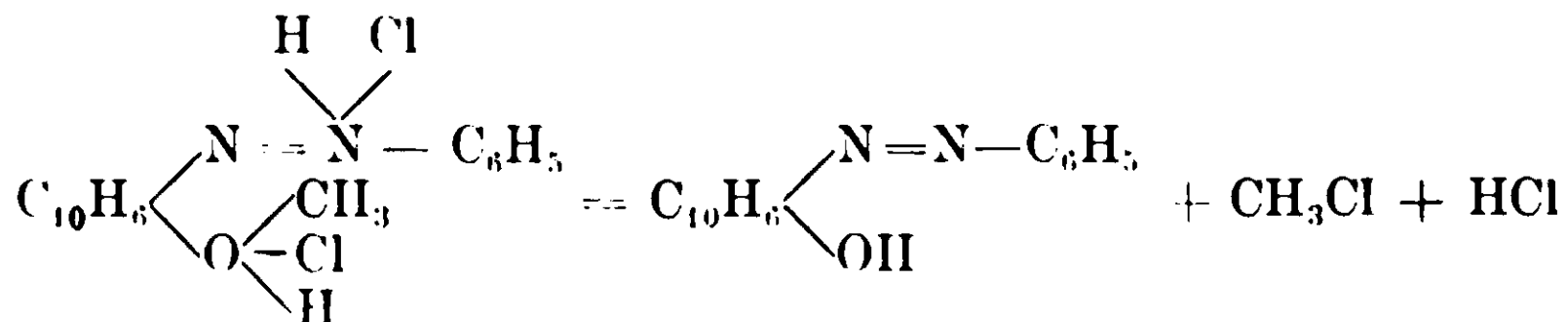
Etere metilico del fenilazoβnaftol $C_{10}H_6\langle\begin{matrix} N = N - C_6H_5 \quad (1) \\ OCH_3 \qquad\quad (2) \end{matrix}$

Cloridrato $C_{17}H_{14}N_2O.2HCl$: si ottiene facilmente per azione di di un eccesso di acido cloridrico sciolto in etere assoluto su una soluzione eterea del composto ed è costituito da una sostanza cristallina rosso-bruna a riflessi verde-cantaride.

Gr. 0,3592 di sostanza diedero gr. 0,3120 di cloruro di argento, corrispondenti a gr. 0,077142 di cloro.

Cioè su cento parti :

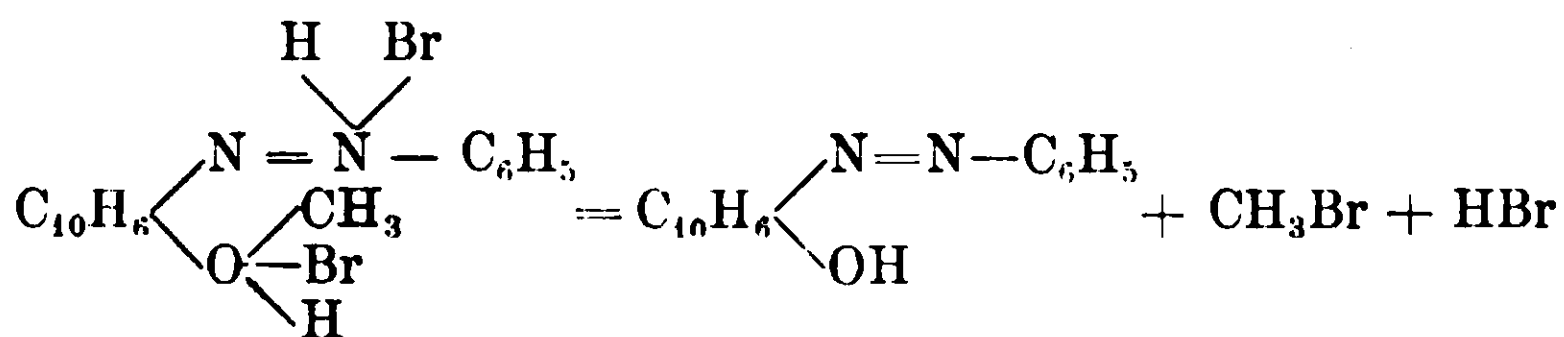
	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O.2HCl$
Cloro	21,47	21,19

Il cloridrato avanti descritto è dotato di poca stabilita : fuma all'aria umida, svolgendo acido cloridrico, è decomposto istantaneamente dall'acqua. Scaldato verso 100° si scinde in fenilazoβnaftol fusibile a 132°-133°, cloruro di metile e acido cloridrico, secondo l'equazione seguente :

$$C_{10}H_6\langle\begin{matrix} N = \overset{H\ \ Cl}{\overset{\diagdown\diagup}{N}} - C_6H_5 \\ O\langle\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \\ H \end{matrix} \end{matrix} = C_{10}H_6\langle\begin{matrix} N = N - C_6H_5 \\ OH \end{matrix} + CH_3Cl + HCl$$

Bromidrato $C_{17}H_{14}N_2O.2HBr$: è una sostanza cristallina rossa, che venne ottenuta impiegando una soluzione eterea di acido bromidrico. Per riscaldamento a 100° il bromidrato dell'etere metilico del fenila-

zoβnaftol si scinde in fenilazoβnaftol fusibile a 132°-133°; in bromuro di metile che bolle a + 4° e in acido bromidrico, secondo l'equazione:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = \overset{H\ \ Br}{\overset{\diagdown\diagup}{N}} - C_6H_5 \\ \ CH_3 \\ O\!\!\left\langle\begin{array}{l}Br\\H\end{array}\right. \end{array}\right. = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N=N-C_6H_5 \\ OH \end{array}\right. + CH_3Br + HBr$$

Etere etilico del fenilazoβnaftol $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{ll} N = N - C_6H_5 & (1) \\ OC_2H_5 & (2) \end{array}\right.$.

Per ottenere questo composto allo stato puro e cristallizzato si operò nel modo seguente: il fenilazoβnaftol venne trattato con eccesso di solfato di etile in pallone, e alla miscela si aggiunse un un forte eccesso di soluzione di idrato potassico al 50 % bollente (nell'eterificazione di questi ossiazocomposti con solfato di etile è preferibile l'uso della potassa caustica al 50 % invece che della soda caustica al 30 % impiegata nella Nota I): si iniziò tosto una viva reazione e al di sopra della soluzione alcalina si separò uno strato oleoso contenente l'etere etilico formatosi e l'eccesso di solfato di etile che non entrò in reazione: si aggiunse alcool per decomporre questo e quando la reazione con formazione di etere etilico risultò finita, e la massa liquida diventò fredda, si aggiunse etere etilico per sciogliere il prodotto della reazione, la soluzione eterea si lavò con acqua sino a scomparsa della reazione alcalina, si seccò accuratamente su cloruro di calcio fuso, e si addizionò di una quantità sufficiente di acido cloridrico sciolto in etere in modo da precipitare il cloridrato $C_{18}H_{16}N_2O.2HCl$: questo venne raccolto, lavato accuratamente con etere anidro contenente acido cloridrico, quindi decomposto in imbuto a rubinetto con soluzione diluita di idrato sodico in presenza di etere: agitando l'etere etilico del fenilazoβnaftol, messo così in libertà dal cloridrato, si sciolse nell'etere, e la soluzione eterea lavata con soluzione diluita di idrato sodico e seccata su cloruro di calcio fuso, fornì per distillazione dell'etere, l'etere etilico del fenilazoβnaftol allo stato di olio denso. Quest'olio di color rossocupo, lasciato a bassa temperatura per parecchie settimane in contatto con ligroina, fornì cristalli, costituenti l'etere etilico del fenilazoβnaftol formati da tavole prismatiche quadrate di color rosso-granato, fusibili a 79°.

Gr. 0,1512 di sostanza diedero cc. 13.5 di azoto (H_0 = 732,288 t = 17°) ossia gr. 0,015192.

Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O$: azoto : 10,14 ; trovato : azoto : 10,04.

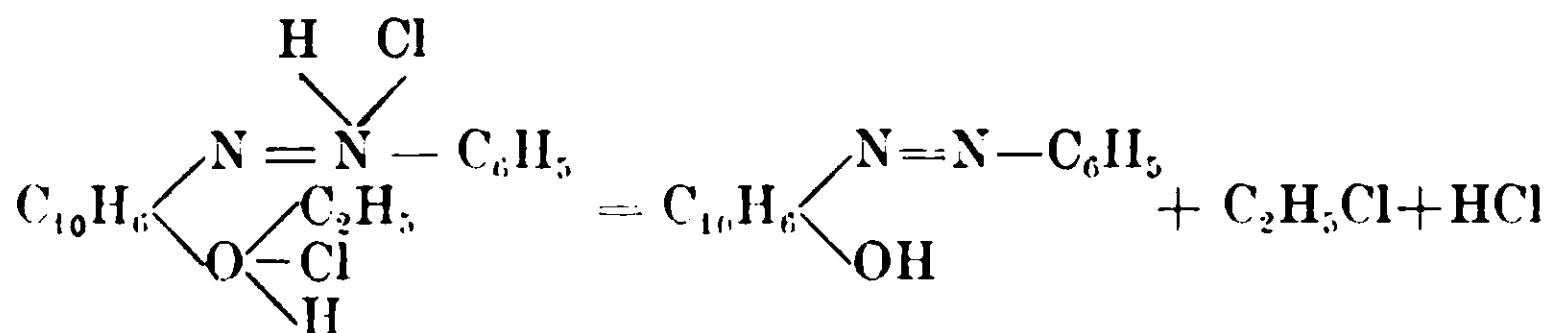
È molto solubile nell'alcool, nell'etere, nel cloroformio, nel benzolo, meno nella ligroina : la sua cristallizzazione presenta grandi difficoltà. Si scioglie negli acidi minerali diluiti e nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa. L'etere etilico del fenilazoβ-naftol, scaldato con acidi diluiti, si scinde in alcool etilico e in fenilazoβ-naftol fusibile a 132°-133°. Alla riduzione con zinco e acido acetico dà anilina e etere etilico dell'1-amido-2-naftol, fusibile verso 50°.

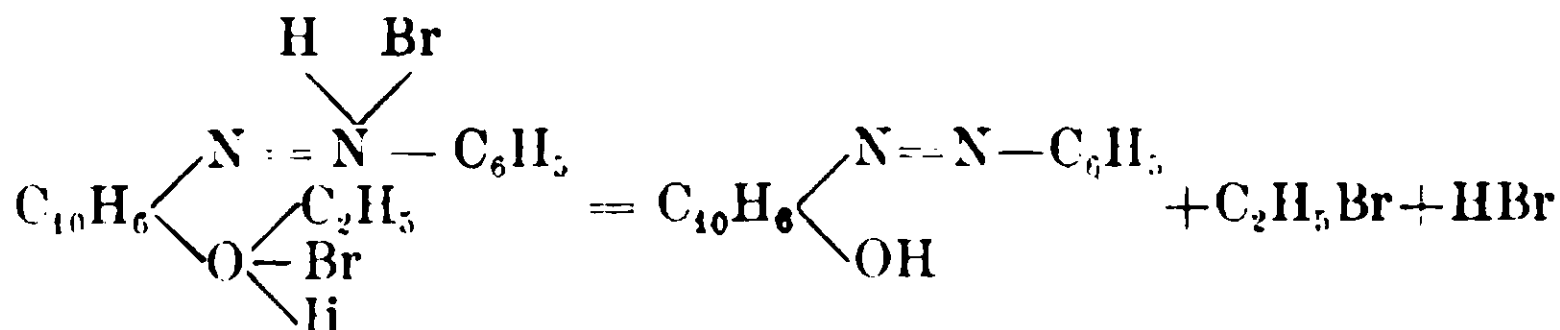
Il cloridrato $C_{18}H_{16}N_2O.2HCl$ è costituito da fogliette pesanti di color verde metallico : fu ottenuto aggiungendo ad una soluzione eterea dell'etere etilico acido cloridrico sciolto in etere assoluto.

Gr. 0,8440 di sostanza diedero gr. 0.6712 di cloruro di argento, corrispondenti a gr. 0,165954 di cloro. Cioè su cento parti :

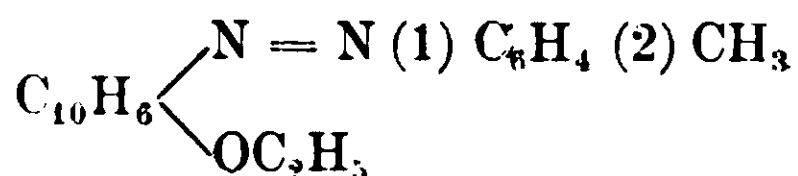
Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O.2HCl$: Cloro : 20,34 ; trovato : 19,66.

Il cloridrato dell'etere etilico del fenilazoβnaftol, ridotto con zinco in soluzione cloridrica, fornì anilina e etere etilico dell'1-amido-2-naftol, caratterizzato dal punto di fusione 50° e della reazione colorata con cloruro ferrico. Scaldato verso 100° il cloridrato dell'etere etilico si scinde in fenilazoβnaftol (P. F. 132°-133°), in cloruro di etile e in acido cloridrico secondo l'equazione seguente :

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = N(HCl) - C_6H_5 \\ O(C_2H_5)(Cl)(H) \end{array}\right. = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = N - C_6H_5 \\ OH \end{array}\right. + C_2H_5Cl + HCl$$

Il bromidrato $C_{18}H_{16}N_2O.2HBr$ si ottiene coll' acido bromidrico sciolto in etere anidro e forma una polvere cristallina pesante di color caffè, che per evaporazione dell'etere può assumere riflesso metallico verde. Scaldato a 100° si scinde in fenilazoβnaftol, fusibile a 132°-133°, bromuro di etile che bolle a 38°-39°, e acido bromidrico. secondo l'equazione :

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = N(HBr) - C_6H_5 \\ O(C_2H_5)(Br)(H) \end{array}\right. = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = N - C_6H_5 \\ OH \end{array}\right. + C_2H_5Br + HBr$$

Il iodidrato $C_{18}H_{16}N_2O.2HI$, ottenuto con una soluzione eterea di acido iodidrico, forma una polvere cristallina pesante di color caffè scuro. Scaldato verso 100° fonde e dà luogo a una decomposizione tumultuosa e più complessa di quella dei casi osservati precedentemente. Però abbiamo potuto isolare, sebbene in piccola quantità, del fenilazoβnaftol e del ioduro di etile, tanto che non esitiamo a considerare la reazione come analoga aile precedenti.

Etere etilico dell'o-tolilazoβnaftol

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N = N\,(1)\,C_6H_4\,(2)\,CH_3 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

Venne ottenuto operando in modo analogo a quello descritto per l'etere etilico del fenilazoβnaftol. Cristallizzato dall'alcool, si ha in aghi piatti, di color rosso granato, fondenti a 36°,

Gr. 0.1521 di sostanza diedero cc. 13 di azoto (H_0 = 738,806 t = 13°) ossia gr. 0.015011.

Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O$: azoto: 9,65 ; trovato: 9.86.

È molto solubile in tutti i solventi eccettochè nell'alcool, dal quale si separa in bei cristalli, Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa; è pure solubile negli acidi minerali diluiti con colorazione rossa e con formazione di sali.

Sciogliendo dell'etere etilico dell'o-tolilazoβnaftol in etere assoluto, e aggiungendovi in eccesso una soluzione eterea di acido cloridrico si ottiene un precipitato costituito da finissimi aghetti rossi, costituenti il cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O.2HCl$: operando in soluzione diluita si può ottenere questo corpo in torma di aghi pesanti di color verde metallico.

Gr. 0,4905 di sostanza diedero gr. 0,3784 di cloruro di argento, corrispondenti a gr. 0,093554 di cloro.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O.2HCl$: cloro 19,55 ; trovato: cloro 19,07.

Il cloridrato dell'etere etilico dell'o-tolilazoβnaftol ha le proprietà e il comportamento dei precedenti. Scaldato a 100° si scinde in o-tolilazoβnaftol, fusibile a 132°, cloruro di etile e acido cloridrico.

L'etere etilico dell'o-tolilazoβnaftol (P. F. 132°), ridotto con poi-

vere di zinco e acido acetico si scinde in o-toluidina e in etere etilico dell'1-amido-2naftol.

Etere metilico del m-tolilazoβnaftol $C_{10}H_6<\begin{matrix}N=N-(1)C_6H_4(3)CH_3\\OCH_3\end{matrix}$

Si ottiene per azione del solfato di metile in eccesso sul m-tolilazoβnaftol in presenza di soluzione di idrato sodico al 30 $^0|_0$ col solito metodo di preparazione comune a tutti gli eteri metilici degli arilazoβnaftoli descritti. Cristallizzato dall'alcool forma grandi cristalli tabulari, di color rosso granato, fusibili a 81^0.

Gr. 0,1563 di sostanza diedero cc. 13,5 di azoto (H_0=739,522 t=14^0), ossia gr. 0,015510.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O$: azoto 10,14 ; trovato : azoto 9,92.

È molto solubile in alcool a caldo, poco a freddo: si scioglie molto nell'etere, nel cloroformio, nel benzolo, meno nella benzina. Solubile negli acidi minerali diluiti, nei concentrati si scioglie molto con intensa colorazione rossa.

Il cloridrato $C_{18}H_{16}N_2O.2HCl$, ottenuto per azione di un eccesso di soluzione di acido cloridrico in etere assoluto su una soluzione eterea dal composto, è costituito da minutissimi cristalli rossi, con riflesso dorato. Scaldato a 100^0, si decompone in m-tolilazoβnaftol, fusibile a 141^0, cloruro di metile e acido cloridrico.

L'etere metilico del m-tolilazoβnaftol saponificato da m-tolilazoβ-naftol fusibile a 141^0, ridotto con polvere di zinco e acido acetico fornisce m-toluidina ed etere metilico dell'1-amido-2-naftol.

Etere etilico del m-tolilazoβnaftol $C_{10}H_6<\begin{matrix}N=N-(1)C_6H_4(3)CH_3\\OC_2H_5\end{matrix}$

Preparato per azione del solfato di etile e soluzione di idrato potassico al 50 $^0|_0$ sul m-tolilazoβnaftol, si ha dalla ligroina per evaporazione parziale del solvente in fogliette rosse fusibili a 84^0.

Gr. 0,1690 di sostanza diedero cc. 14 di azoto (H_0=734,407 t=14^0), ossia gr. 0,015971.

Cioè su cento parti.

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O$: azoto 9,65 ; trovato : azoto 9,45.

Si scioglie molto nell'alcool, nell'etere, nel cloroformio, nel benzolo e nella ligroina. È solubile negli acidi con colorazione rossa.

Il cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O.2HCl$ è costituito da una sostanza cristallina pesante di color caffè, facilmente decomponibile dall'aria umida e

dall'acqua, ma abbastanza stabile all'aria secca. Scaldato a 100^0 si scinde, secondo la reazione generale dei cloridrati degli eteri degli arilazoβnaftoli, in m-tolilazoβnaftol (P. F. 141^0), cloruro di etile e acido cloridrico.

L'etere etilico del m-tolilazoβnaftol saponificato da m-tolilazoβ-naftol, fondente a 141^0, ridotto con polvere di zinco ed acido acetico fornisce m-toluidina ed etere etilico deil'1-amido-2-naftol.

Etere etilico del p-tolilazoβnaftol $C_{10}H_6<^{N=N-(1)C_6H_4(4)CH_3}_{OC_2H_5}$

Preparato come gli eteri etilici descritti precedentemente si ha cristallizzato dall'alcool in aghi prismatici, rossi, fusibili a 48^0.

Gr. 0,1879 di sostanza diedero cc. 16 di azoto (H_0=739,328 t=14^0), ossia gr. 0,018377.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O$: azoto 9,65; trovato: azoto 9,78.

Solubilissimo nell'etere, nel benzolo e nel cloroformio, si scioglie meno, ma sempre abbondantemente nell'alcool, nell'etere di petrolio e nella benzina. Solubile nell'acido solforico concentrato con colorazione rosso rubino, si scioglie pure negli acidi minerali diluiti con colorazione rossa e con formazione di sali.

Il cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O.2HCl$, sostanza cristallizzata in aghetti rosso-bruni, con riflesso dorato, venne ottenuto trattando una soluzione del composto in etere assoluto con acido cloridrico sciolto in etere.

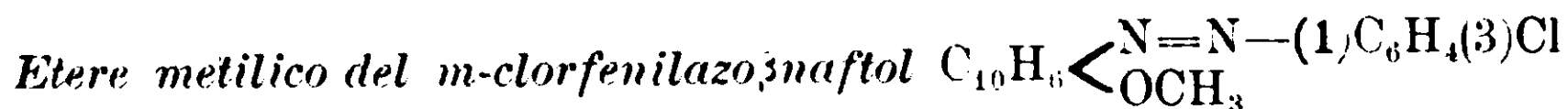
Gr. 0,4448 di sostanza diedero gr. 0,3441 di cloruro di argento, corrispondenti a gr. 0,085094 di cloro.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O.2HCl$: cloro 19,55; trovato: cloro 19.13.

Il cloridrato dell'etere etilico del p-tolilazoβnaftol, scaldato a 100^0, si scinde in p-tolilazoβnaftol (P. F. 135^0), cloruro di etile ed acido cloridrico.

L'etere etilico del p-tolilazoβnaftol, scaldato all'ebollizione con acidi diluiti si saponifica facilmente in p-tolilazoβnaftol, fusibile a 135^0. Riducendolo con polvere di zinco e acido acetico si ottengono p-toluidina ed etere etilico dell'1-amido-2naftol, le cui soluzioni acquose si colorano intensamente in azzurro con cloruro ferrico.

Etere metilico del m-clorfenilazoβnaftol $C_{10}H_6<^{N=N-(1)C_6H_4(3)Cl}_{OCH_3}$

Cristallizzato dall'alcool è costituito da piccoli prismetti od aghi di color rosso-vivo, fusibili a 77°.

Gr. 0,4241 di sostanza diedero gr. 0,2034 di cloruro di argento, corrispondenti a gr. 0,050290 di cloro.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{13}N_2OCl$ cloro: 11,97; trovato: cloro 11,85.

É molto solubile nell'alcool, nell'etere, nel benzolo e negli altri comuni solventi: quasi insolubile negli acidi minerali diluiti, si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa.

Il cloridrato $C_{17}H_{13}N_2OCl.2HCl$ è costituito da una massa di finissimi aghetti rossi: scaldato a 100° si scinde in m-clorfenilazoβnaftol, fusibile a 158°, cloruro di metile e acido cloridrico.

L'etere metilico del m-clorfenilazoβnaftol è facilmente saponificato dagli acidi diluiti all'ebollizione, formando m-clorfenilazoβnaftol, fusibile a 15S°, e alcool metilico; ridotto con polvere di zinco e acido acetico fornisce m-cloranilina ed etere metilico dell'1-amido-2naftol.

Etere etilico del m-clorfenilazoβnaftol $C_{10}H_6<^{N=N-(1)C_6H_4(3)Cl}_{OC_2H_5}$.

Si ottiene come gli eteri etilici descritti precedentemente per azione del solfato di etile ed eccesso di soluzione di potassa caustica al 50 °/₀ sul m-clorfenilazoβnaftol.

Cristallizzato dall'alcool forma fini aghi rossi, fusibili a 35°.

Gr. 0,3928 di sostanza diedero gr. 0,1780 di cloruro di argento, corrispondenti a gr. 0,044010 di cloro.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{15}N_2OCl$ cloro: 11.43; trovato: cloro 11,20.

É molto solubile nell'alcool, nell'etere, nel benzolo e nella benzina di petrolio: dall'alcool diluito si separa in mammelloni di finissimi aghi rossi con riflesso dorato, dalla ligroina si ha in aghi prismatici rossi. Poco solubile negli acidi minerali diluiti, si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa.

Il cloridrato $C_{18}H_{15}N_2OCl.2HCl$ è costituito da finissimi cristalli, di color rosso granato scuro, con riflesso metallico dorato. Scaldato a 100°. scinde in m-clorfenilazoβnaftol (P. F. 158°), cloruro di etile e acido cloridrico.

L'etere etilico del m-clorfenilazoβnaftol saponificato per ebollizione con acidi diluiti fornisce alcool etilico e m-clorfenilazoβnaftol

fusibile a 158°, ridotto con polvere di zinco e acido acetico dà m-cloranilina ed etere etilico dell'1-amido-2naftol.

Etere metilico del p-clorfenilazoβnaftol $C_{10}H_6<{N=N(1)C_6H_4(4)Cl \atop OCH_3}$

Cristallizzato dall'alcool, si separa in fini aghi lucenti, di color rosso, fusibili a 65°.

Gr. 0,3196 di sostanza diedero gr. 0,1588 di cloruro di argento, corrispondenti a gr. 0,039163 di cloro.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{13}N_2OCl$ cloro: 11,97; trovato: cloro 12,28.

È in generale meno solubile dell'etere etilico nei comuni solventi organici: nell'etere, nel benzolo e nel cloroformio si scioglie molto, meno nell'alcool e nella ligroina. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa.

Il cloridrato $C_{17}H_{13}N_2OCl.2HCl$ si ottiene sotto forma di una sostanza cristallina rossa aggiungendo una soluzione di acido cloridrico in etere assoluto alla soluzione del composto in etere anidro.

Gr. 0,6796 di sostanza impiegarono per la neutralizzazione cc. 36,2 di idrato sodico $N/_{10}$, corrispondenti a gr. 0.132130 di acido cloridrico.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{13}N_2OCl.2HCl$ acido cloridrico: 19.75; trovato: acido cloridrico 19,44.

Scaldato a 100° il cloridrato dell'etere metilico del p-clorfenilazoβnaftol si scinde in p-clorfenilazoβnaflol (P. F. 162°), cloruro di metile e acido cloridrico.

L'etere metilico del p-clorfenilazoβnaftol scaldato con acidi diluiti si saponifica facilmente, dando origine ad alcool metilico e a p-clorfenilazoβnaftol, fusibile a 162°. Per riduzione con polvere di zinco e acido acetico fornisce p-cloranilina ed etere metilico dell'1-amido-2nafol, che venne caratterizzato alla colorazione azzurra con cloruro ferrico e ai precipitato giallo con bicromato potassico, ottenuto dalle sue soluzioni acquose.

Etere etilico del p-clorfenilazoβnaftol $C_{10}H_6<{N=N-(1)C_6H_4(4)Cl \atop OC_2H_5}$

Ottenuto come i precedenti eteri etilici, forma, cristallizzato dall'alcool, finissimi aghi rossi, con riflesso dorato, fusibili a 53°.

Gr. 0,2717 di sostanza diedero gr. 0,1228 di cloruro di argento, corrispondenti a gr. 0,030362 di cloro.

Cioè su cento parti:

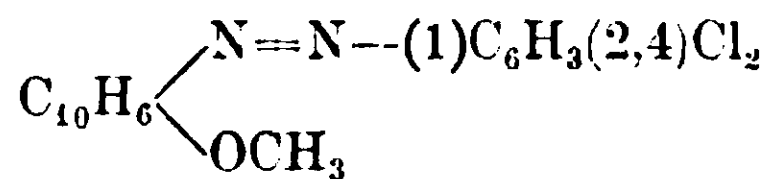
Calcolato per $C_{18}H_{15}N_2OCl$ cloro: 11,43; trovato: cloro 11,17.

Molto solubile in tutti i comuni solventi organici, si scioglie negli acidi minerali concentrati con colorazione rossa.

Il cloridrato $C_{18}H_{15}N_2OCl.2HCl$, ottenuto nel modo solito con acido cloridrico in soluzione eterea, è costituito da una polvere cristallina finissima di color rosso bruno. Scaldato a 100° si scinde in p-clorfenilazoβnaftol (P. F. 162°), cloruro di etile ed acido cloridrico.

L'etere etilico del p-clorfenilazoβnaftol saponificato dà p-clorfenilazoβnaftol, fusibile a 162°, ridotto con polvere di zinco ed acido acetico p-cloranilina ed etere etilico dell'1-amido-2naftol.

Etere metilico del 2-4-diclorfenilazoβnaftol

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N{=}N{-}(1)C_6H_3(2,4)Cl_2 \\ OCH_3 \end{cases}$$

Cristallizza dall'alcool in fogliette di color rosso granato, fusibili a 98°.

Gr. 0,2796 di sostanza fornirono gr. 0,2468 di cloruro di argento, corrispondenti a gr. 0,061021 di cloro.

Cioè su cento parti:

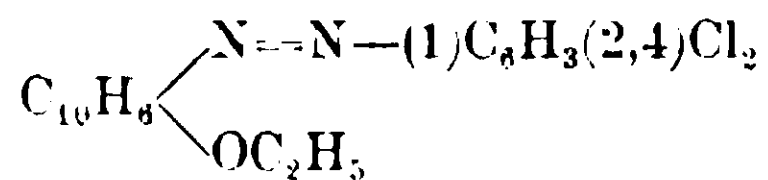
Calcolato per $C_{17}H_{12}N_2OCl_2$: Cloro 21.45; Trovato: Cloro 21,82.

È relativamente poco solubile nell'alcool, più solubile nell'etere e nel cloroformio. Si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa.

Il cloridrato $C_{17}H_{12}N_2OCl_2.2HCl$ è costituito da una polvere cristallina di color rosso mattone, con riflessi metallici. Scaldato a 100° si scompone in 2-4-diclorfenilazoβnaftol fusibile a 190°, cloruro di metile e acido cloridrico.

L'etere metilico del 2-4-diclorfenilazoβnaftol saponificato fornisce 2-4-diclorfenilazoβnaftol (P. F. 190°), ridotto con polvere di zinco e acido acetico dà 2-4-dicloranilina ed etere metilico deil'1-amido-2naftol, che presenta le note reazioni con cloruro ferrico e con bicromato potassico.

Etere etilico del 2-4-diclorfenilazoβnaftol

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N{=}N{-}(1)C_6H_3(2,4)Cl_2 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

Cristallizzato dall'alcool, si separa in aghi ben sviluppati di color rosso granato, fusibili a 102°.

Gr. 0,5504 di sostanza fornirono gr. 0,4576 di cloruro di argento, corrispondenti a gr. 0,113141 di cloro.

Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{18}H_{14}N_2OCl_2$: Cloro 20,57 ; Trovato : Cloro 20,53.

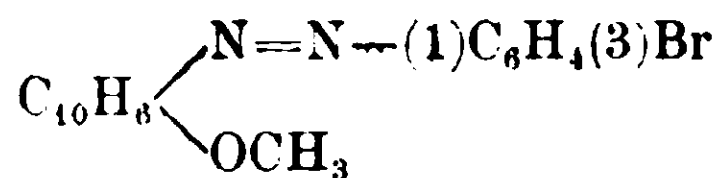
È poco solubile nei comuni solventi organici, anche nell'etere : si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa.

Il cloridrato $C_{18}H_{14}N_2OCl_2.2HCl$. costituito da piccolissimi cristalli rosso-bruni con riflesso metallico, è facilmente idrolizzato dall'acqua e anche all'aria umida dimostra la poca stabilità dei cloridrati precedentemente descritti.

Riscaldato a 100° si decompone in 2-4-diclorfenilazoβnaftol (P. F. 190°), cloruro di etile e acido cloridrico.

L'etere etilico del 2-4-diclorfenilazoβnaftol saponificato dà 2-4-diclorfenilazoβnaftol fusibile a 190°, ridotto con polvere di zinco e acido acetico fornisce 2-4-dicloranilina ed etere etilico dell'1-amido-2naftol.

Etere metilico del m-bromofenilazoβnaftol

$$C_{10}H_6\begin{cases}N{=}N{-}(1)C_6H_4(3)Br\\OCH_3\end{cases}$$

Cristallizzato dall'alcool forma densi aghi di color rosso granato scuro, fusibili a 92°.

Gr. 0,3456 di sostanza diedero gr. 0,1894 di bromuro di argento corrispondenti a gr. 0,080602 di bromo.

Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{17}H_{13}N_2OBr$: Bromo 23,46 ; Trovato : bromo 23,32.

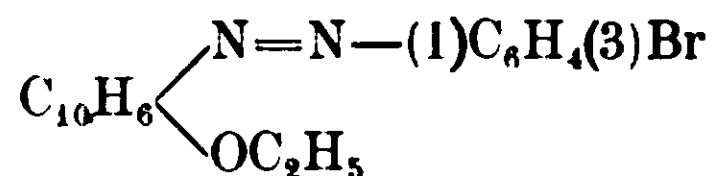
È molto solubile in alcool a caldo, poco a freddo : si scioglie molto in benzolo, cloroformio, etere, meno in ligroina. Quasi insolubile negli acidi minerali diluiti, si scioglie nei concentrati con intensa colorazione rossa.

Il cloridrato $C_{17}H_{13}N_2OBr.2HCl$ è costituito da una sostanza cristallina rossa, dotata di riflesso metallico dorato. Scaldato a 100° si scompone in m-bromofenilazoβnaftol (P. F. 172°), cloruro di metile ed acido cloridrico.

L'etere metilico del m-bromofenilazoβnaftol saponificato dà m-

bromofenilazoβnaftol, fusibile a 172°, ridotto fornisce m-bromo-anilina ed etere metilico deil'1-amido-2naftol.

Etere etilico del m-bromofenilazoβnaftol

$$C_{10}H_6\langle{}^{N=N-(1)C_6H_4(3)Br}_{OC_2H_5}$$

Si ha dall'alcool diluito in mammelloni di finissimi aghetti di color giallo dorato, fusibili a 52°

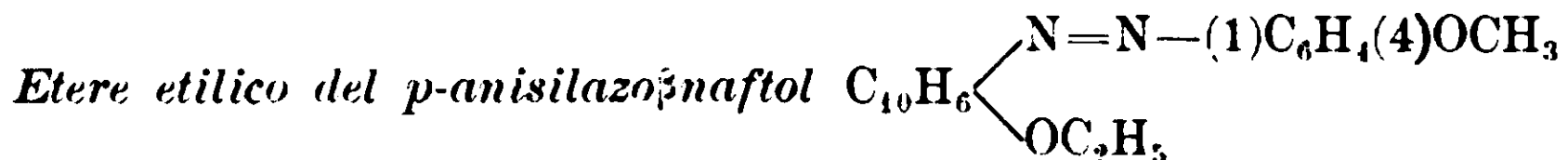
Gr. 0,3140 di sostanza fornirono gr. 0,1676 di bromuro di argento, corrispondenti a gr. 0,071325 di bromo. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{15}N_2OBr$: Bromo 22,53 ; Trovato : bromo 22,74.

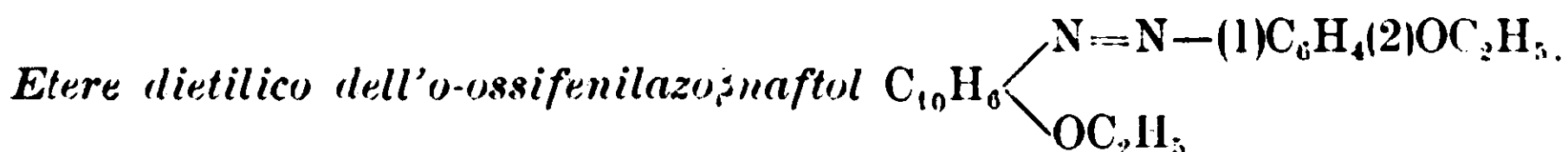
È molto solubile in tutti i solventi organici: si scioglie negli acidi minerali concentrati con colorazione rossa, formando sali.

Il cloridrato $C_{18}H_{15}N_2OBr.2HCl$, ottenuto col metodo solito, è costituito da minutissime fogliette, di color verde metallico. Scaldato a 100° si decompone in m-bromofenilazoβnaftol, fusibile a 172°, cloruro di etile e acido cloridrico.

L'etere etilico del m-bromofenilazoβnaftol saponificato fornisce m-bromofenilazoβnaftol (P. F. 172°), ridotto dà m-bromoanilina ed etere etilico dell'1-amido-2naftol.

Etere etilico del p-anisilazoβnaftol $C_{10}H_6\langle{}^{N=N-(1)C_6H_4(4)OCH_3}_{OC_2H_5}$

L'etere etilico del p-anisilazoβnaftol, al quale nella Nota I per errore venne attribuito il punto di fusione 52-53°, fonde invece, cristallizzato dalla benzina, a 55-56°. Anche in questa preparazione si può sostituire con vantaggio la soda caustica al 30 °/₀ colla potassa al 50 °/₀ .

Il cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O_2.2HCl$, polvere cristallina di color rosso bruno con riflesso metallico verde, scaldato verso 100° si scinde in p-anisilazoβnaftol fusibile a 137°, cloruro di etile e acido cloridrico.

Etere dietilico dell'o-ossifenilazoβnaftol $C_{10}H_6\langle{}^{N=N-(1)C_6H_4(2)OC_2H_5}_{OC_2H_5}$

Questo composto che è identico con quello ottenuto nella Nota I per azione del solfato di etile suil'o-fenetilazoβnaftol in presenza di soluzione di idrato sodico al 30 °/₀ , si può ottenere facendo agire il

solfato di etile sull'o-ossifenilazoβnaftol sciolto in eccesso di soluzione di idrato potassico al 50 %. Cristallizzato dall'alcool forma piccoli aghi rossi fusibili a 102°.

Il cloridrato $C_{20}H_{20}N_2O_2.2HCl$ è costituito da una polvere cristallina di color rosso granato scuro, che si ottiene precipitandola da una soluzione eterea dell'etere con acido cloridrico in eccesso sciolto in etere assoluto. Scaldato a 100° si scinde in o-fenetilazoβnaftol, fusibile a 138°, cloruro di etile ed acido cloridrico.

Etere dietilico del p-ossifenilazoβnaftol $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N = N(1)C_6H_4(4)OC_2H_5\\ OC_2H_5\end{array}\right.$

Identico coll'etere etilico del p-fenetilazoβnaftol descritto nella Nota I, questo composto si ottiene fusibile a 81° per azione del solfato di etile su una soluzione in potassa caustica al 50 % del p-ossifenilazoβnaftol.

Il cloridrato $C_{20}H_{20}N_2O_2.2HCl$, costituito da minutissime fogliette rosse con riflesso dorato, si scompone, scaldato a 100° in p-fenetilazoβnaftol, fusibile a 132°, cloruro di etile e acido cloridrico.

Etere metilico del m-nitrofenilazoβnaftol $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N = N(1)C_6H_4(3)NO_2\\ OCH_3\end{array}\right.$

Si ottiene facilmente per azione del solfato di metile in eccesso sul m-nitrofenilazoβnaftol in presenza di un eccesso di soluzione di idrato sodico al 30 %. Cristallizzato ripetutamente dall'alcool si ha sotto forma di piccoli aghi rossi fusibili a 94-95°.

Gr. 0,1077 di sostanza diedero cc. 12,6 di azoto ($H_0 = 734.407$ $t=14°$), ossia gr. 0,014374.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{13}N_3O_3$: Azoto 13,68 : Trovato: Azoto 13,34.

Molto solubile tanto a caldo che a freddo nel benzolo, nel toluene e nel cloroformio, si scioglie meno a freddo nell'etere e nell'alcool. Quasi insolubile negli acidi diluiti, si scioglie nei concentrati con colorazione rosso rubino.

Il cloridrato $C_{17}H_{13}N_3O_3.2HCl$ ottenuto precipitando la soluzione eterea dell'etere con una soluzione di acido cloridrico in etere, è costituito da una massa cristallina di color rosso granato. Scaldato a 100° si scinde in m-nitrofenilazoβnaftol, fusibile a 193°, cloruro di metile e acido cloridrico.

Il bromidrato $C_{17}H_{13}N_3O_3.2HBr$, massa cristallina di color rosso mattone, ottenuta per azione di una soluzione eterea di acido bromidrico su una soluzione eterea del composto, scaldato a 100° si scinde in m-nitrofenilazoβnaftol (P. F. 193°), bromuro di metile, che bolle a + 4°, e acido bromidrico.

L'etere metilico del m-nitrofenilazoβnaftol scaldato all'ebollizione con acidi diluiti si saponifica, trasformandosi quantitativamente in m-nitrofenilazoβnaftol, fusibile a 193°.

Etere etilico del m-nitrofenilazoβnaftol $C_{10}H_6 \langle {N = N (1) C_6H_4 (3) NO_2 \atop OC_2H_5}$

Cristallizzato dall'alcool è costituito da fini aghi di color rosso granato, fusibili a 106°-107°.

Gr. 0,1764 di sostanza diedero cc. 20,5 di azoto ($H_0 = 739,284$ $t = 13°$), ossia gr. 0,023687.

Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{18}H_{15}N_3O_3$: Azoto 13,08 ; Trovato : Azoto 13,42.

Pochissimo solubile a freddo nell'alcool e poco nell'etere, diventa più solubile in questi solventi a caldo ; si scioglie molto nel benzolo nel toluene e nel cloroformio : pressochè insolubile negli acidi diluiti, si scioglie nei concentrati con colorazione rossa.

Il cloridrato $C_{18}H_{15}N_3O_3.2HCl$, costituito da una polvere cristallina rosso granato, si scinde per riscaldamento verso 100° in m-nitrofenilazoβnaftol (P. F. 193°), cloruro di etile e acido cloridrico.

L'etere etilico del m-nitrofenllazoβnaftol, sottoposto a saponificazione per riscaldamento con acidi diluiti, fornisce m-nitrofenilazoβnaftol, fusibile a 193°.

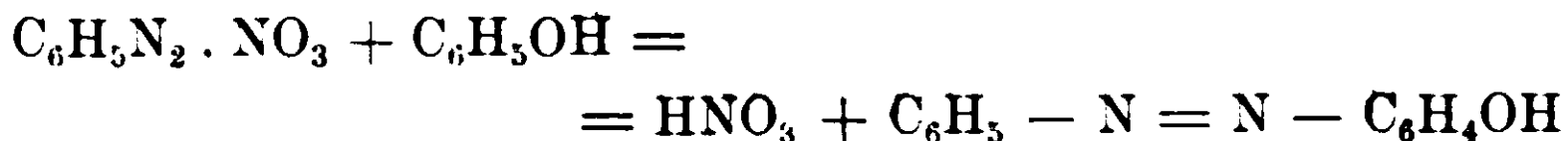
Torino — Istituto Chimico della R. Università — Febbraio 1913.

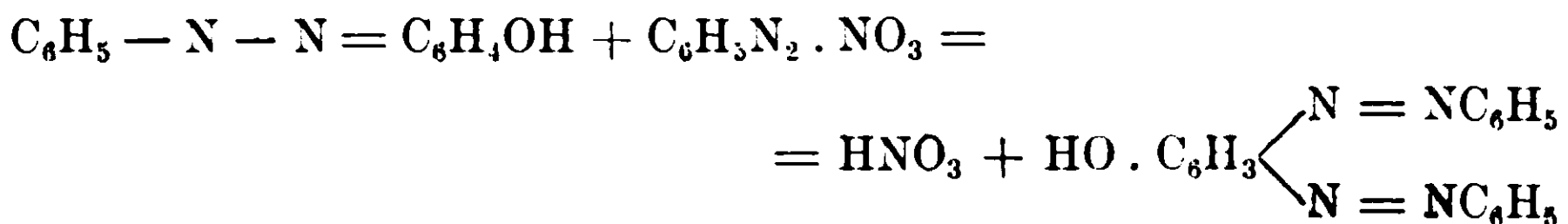
Sulla formazione degli azo- e dei disazofenoli.

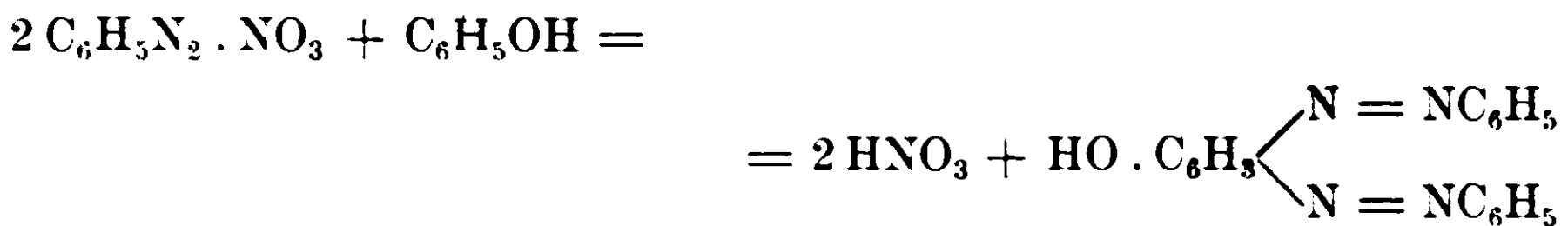
Nota di G. PONZIO.

(*Giunta il 26 febbraio 1913*)

È noto che gli azofenoli (ossiazobenzoli) si preparano trattando i sali di diazonio coi fenoli, p. es.:

$$C_6H_5N_2 . NO_3 + C_6H_5OH = \\ = HNO_3 + C_6H_5 - N = N - C_6H_4OH$$

e i disazofenoli trattando i monoazofenoli con una seconda molecola del sale di diazonio, p. es.:

$$C_6H_5 - N - N = C_6H_4OH + C_6H_5N_2 . NO_3 = \\ = HNO_3 + HO . C_6H_3 \begin{cases} N = NC_6H_5 \\ N = NC_6H_5 \end{cases}$$

o, più semplicemente, due molecole di questo con una di fenolo, p. es.:

$$2\,C_6H_5N_2 . NO_3 + C_6H_5OH = \\ = 2\,HNO_3 + HO . C_6H_3 \begin{cases} N = NC_6H_5 \\ N = NC_6H_5 \end{cases}$$

Si opera però sempre in soluzione alcalina, perchè quello che reagisce è il sindiazotato.

Ora, dalle esperienze che qui riferisco, risuita che tanto gli azofenoli quanto i disazofenoli si possono ottenere direttamente dalle soluzioni dei sali di diazonio addizionate di acetato sodico (e perciò acide per acido acetico) senza che sia necessario l'impiego dei fenoli.

Lasciando infatti a sè una soluzione diluita di acetato di fenildiazonio (cloruro di fenildiazonio più acetato sodico) si separa dopo qualche tempo il benzol-p-azofenolo; mentre se la soluzione è concentrata si separa quasi subito il fenol-2,4-disazobenzolo.

La spiegazione di questi fatti è semplicissima: tanto nell'un caso come nell'altro una parte del sale di diazonio si decompone e dà fenolo, il quale poi reagisce con una o con due molecole del diazo rimasto inalterato; ma siccome non mi risulta che questo comportamento della soluzione di acetato di fenildiazonio sia già stato notato, così credo opportuno di farne cenno, anche perchè si tratta di un reattivo di uso molto comune nei laboratorî.

Benzol-p-azofenolo $\overset{(1)}{C_6H_5N} = \overset{(4)}{NC_6H_4OH}$ (p-ossiazobenzolo) — Si ottiene dall'acetato di fenildiazonio, preparato con gr. 9,3 di anilina, gr. 60 di ghiaccio pesto, cc. 20 di acido cloridrico d = 1,19, gr. 6,9 di nitrito sodico, gr. 25 di acetato sodico cristallizzato, e portando poi la soluzione a 5 litri. Questa si mantiene dapprima limpida, alla temperatura ordinaria, per molte ore, poi comincia ad intorbidarsi e quindi a separare una sostanza solida gialla, la quale raccolta dopo 24 ore, si tratta con ammoniaca. Rimane indisciolta una piccolissima quantità di fenol-2,4-disazobenzolo ; dal filtrato si precipita mediante acido acetico il *benzol-p-azofenolo* $\overset{(1)}{C_6H_5N} = \overset{(4)}{NC_6H_4OH}$, il quale, cristallizzato dal benzolo, si presenta in laminette gialle fusibili a 154°.

I. Gr. 0,2857 di sostanza fornirono gr. 0,7610 di anidride carbonica e gr. 0,1382 di acqua.

II. Gr. 0,2249 di sostanza fornirono gr. 0,5991 di anidride carbonica e gr. 0,1069 di acqua.

III. Gr. 0,1293 di sostanza fornirono cc. 16 di azoto ($H_0 = 742,5$, t = 14°), ossia gr. 0,018457.

Cioè su cento parti :

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_{13}H_{10}N_2O$
Carbonio	72,63	72,65	—	72,72
Idrogeno	5,37	5,28	—	5,05
Azoto	—	—	14,27	14,14

Siccome questo composto è descritto per lo più come fusibile a 148° e di colore rosso ranciato, così ho creduto bene di assicurarmi della sua identità facendone alcuni derivati.

Per mezzo dell'anidride acetica l' ho trasformato nell'*acetato* $C_6H_5N = NC_6H_4O . COCH_3$, fusibile a 89° conforme ai dati di W. M. Pherson [1] e di Gorke, Köppe e Staiger [2].

Gr. 0,2455 di sostanza fornirono gr. 0,6292 di anidride carbonica e gr. 0,1178 di acqua.

Cioè su cento parti : trovato carbonio 69,89, idrogeno 5,33 ; calcolato per $C_{14}H_{12}N_2O_2$: carbonio 70,00, idrogeno 5,00.

[1] Berichte *28*, 2414 (1895).
[2] Berichte *41*. 1156 (1908).

Wallach e Kiepenheuer [1] avevano trovato 84°-85°, Willstätter e Veragut [2] 84°-86°.

Alle proprietà già note di questo acetilderivato devesi aggiungere quella della cromoisomeria; infatti cristallizza dalla ligroina o dall'alcool in aghi bianchi e in aghi gialli: la forma gialla è quella stabile.

I suddetti chimici l'avevano descritto come ranciato o rosso.

Scaldato brevemente con idrato sodico diluito vi si scioglie, e dalla soluzione di colore giallo puro, si può riottenere, acidificando, il benzol-p-azofenolo fusibile ancora a 154°.

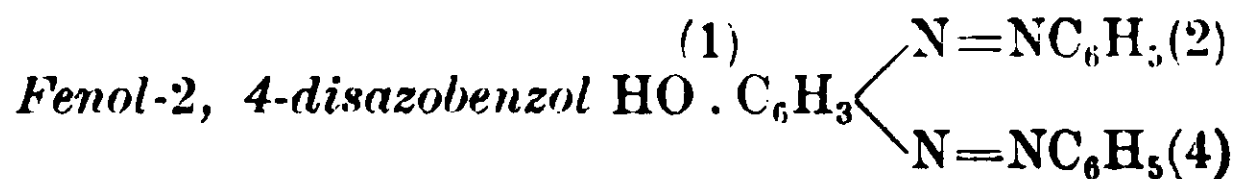
Il *benzoato* $C_6H_5N = NC_6H_4OCOC_6H_5$, ottenuto col metodo Schotte-Baumann, si fonde a 138°, conforme ai dati di Willstatter e Veragut [3], mentre Gorke, Koppe e Staiger [4] avevano trovato 136°.

Gr. 0,1857 di sostanza fornirono cc. 15,2 di azoto ($H_0 = 743,0$, $t = 20°$) ossia gr. 0,017139.

Cioè su cento parti: trovato: azoto 9,22; calcolato per $C_{19}H_{14}N_2O_2$: azoto 9,27.

Detti chimici l'avevano però descritto come ranciato o rosso ranciato; il mio prodotto invece, cristallizzato dalla ligroina o dall'alcool, presenta il fenomeno della cromoisomeria, dando aghi bianchi e aghi gialli: la forma bianca è labile e dopo 24 ore diventa gialla.

Che la formazione del benzol-p-azofenolo dalla soluzione dilnita di acetato di fenildiazonio sia dovuta all'azione del diazo sul fenolo che a poco a poco si forma, risulta da ciò che detta soluzione, la quale, come accennai, si mantiene a lungo limpida, addizionata della quantità teorica di fenolo (1 mol.) sciolto in poca acqua, dà subito un precipitato abbondante di benzol-p-azofenolo, il quale, cristallizzato dal benzolo, si fonde a 154° come quello che si separa col tempo senza l'addizione del fenolo.

Fenol-2, 4-disazobenzol $\overset{(1)}{HO} . C_6H_3 \begin{cases} N = NC_6H_5 (2) \\ N = NC_6H_5 (4) \end{cases}$

Si forma operando come nel caso precedente, ma diluendo la soluzione dell'acetato di fenildiazonio soltanto fino a 500 cc. Dopo

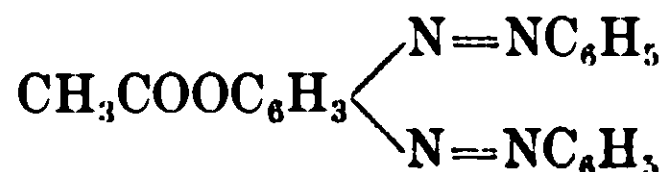
[1] Berichte *14*, 2617 (1881).
[2] Berichte, *40*, 1435 (1907).
[3] Berichte *40*, 1435 (1907).
[4] Berichte *41*, 1156 (1908).

mezz'ora comincia già a separarsi una sostanza bruna, la quale raccolta dopo due ore, si tratta con ammoniaca che scioglie un po' di benzol-p-azofenolo; il *fenol-2, 4-disazobenzolo* $(1)HO.C_6H_3<\begin{matrix}N=NC_6H_5(2)\\N=NC_6H_5(4)\end{matrix}$ rimasto indisciolto si cristallizza dall'alcool e lo si ha così in laminette brune splendenti fusibili a 123°, conforme ai dati di Vignon ([1]), mentre Griess ([2]) e Bamberger ([3]) attribuiscono a questo composto il punto di fusione 131°.

Gr. 0,0976 di sostanza fornirono cc. 15,8 di azoto (H_0=734,5, t=12°), ossia gr. 0,018201.

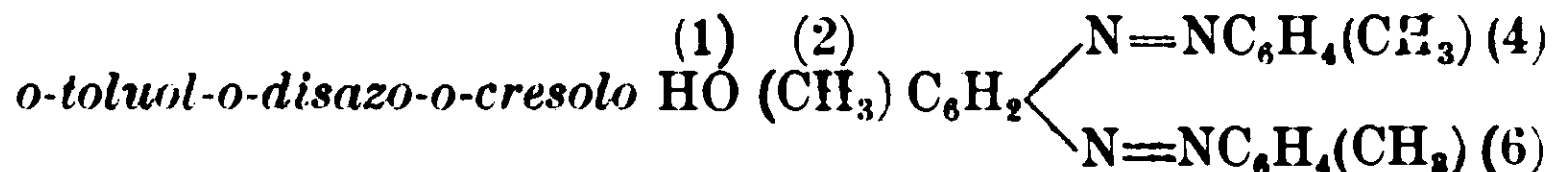
Cioè su cento parti: trovato: azoto 18,64; calcolato per $C_{18}H_{14}N_4O$: azoto 18,54.

Per riscaldamento con anidride acetica dà l'*acetato*

$$CH_3COOC_6H_3<\begin{matrix}N=NC_6H_5\\N=NC_6H_5\end{matrix}$$

che cristallizzato dall'alcòol si presenta in aghi ranciati fusibili a 116° conforme ai dati di Nölting e Kohn ([4]).

Gr. 0,1847 di sostanza fornirono gr. 0,4726 di anidride carbonica e gr. 0,0810 di acqua.

Cioè su cento parti: trovato: carbonio 69.78, idrogeno 4.87; calcolato per $C_{20}H_{16}N_4O_2$ carbonio 69,80, idrogeno 4,60.

o-toluol-o-disazo-o-cresolo $\overset{(1)}{HO}\ \overset{(2)}{(CH_3)}\ C_6H_2<\begin{matrix}N=NC_6H_4(CH_3)\ (4)\\N=NC_6H_4(CH_3)\ (6)\end{matrix}$

Si forma diazotando l'o-toluidina (gr. 10,7), addizionando acetato sodico e portando la soluzione a 500 cc. Si separa dopo breve tempo e lavato con idrato sodico (ove è insolubile ed ove invece si scioglie un po' di o-toluolo-azo-o-cresolo $CH_3\overset{(2)}{C_6H_4}N=NC_6H_3\overset{(3)}{(CH_3)}\overset{(4)}{OH}$), e cristallizzato dall'alcool si presenta in aghi bruni fusibili a 148°, conforme ai dati di Nölting e Werner ([5]).

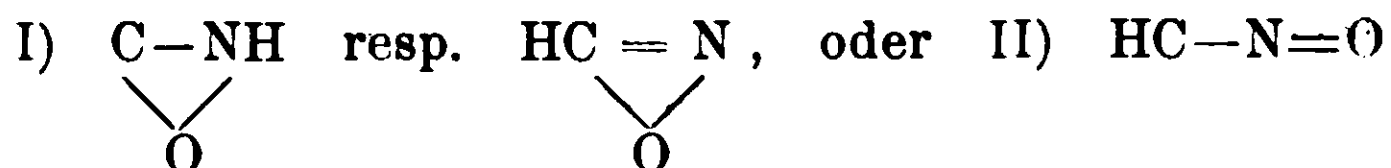
Sassari — Istituto di chimica farmaceutica della R. Università, febbraio 1913.

([1]) *Comptes Rendus 138*, 1278 (1904).
([2]) *Berichte*, *9*, 628 (1878)
([3]) Id. *35*, 1611 (1902).
([4]) *Berichte*, *17*, 369 (1884).
([5]) *Berichte*, *23*, 3260 (1890).

Sulla tautomeria dell'acido fulminico.

Nota di F. C. PALAZZO.

Nel 1899, Ley e Kissel ([1]), studiando il *fulminato mercurico* dal lato della conduttività elettrica, stabilirono con una serie di misure, che esso *non è elettrolito;* in accordo con ciò la soluzione acquosa reagisce neutra, e non dà le reazioni del jone mercurico. Di conseguenza, per un acido HCNO, il quale, corrispondendo nella sua struttura al fulminato mercurico, deve essere un acido estremamente debole, era da pensarsi, che l'idrogeno, invece di essere unito all'ossigeno, costituisse un gruppo immidico, o un gruppo metenilico. Ley e Kissel, difatti, furono indotti ad ammettere « dass die Knallsäure C : N . OH, analog anderen Oximen, tautomer im Sinn der Formeln:

I) C—NH (ring with O) resp. HC = N (ring with O), oder II) HC—N=O

reagiren kann, und das Quecksilbersalz von diesen Formeln abzuleiten ist ». Nondimeno, tale supposizione è rimasta isolata, nè si è mai pensato a ravvicinare l'acido fulminico ai pseudo-acidi, ciò che poteva anche essere una conseguenza delle vedute di Ley e Kissel.

Più recentemente, io stesso, studiando alcuni interessanti composti di addizione dell'acido fulminico ([2]), venivo per questa via ad un convincimento simile a quello di Ley e Kissel; e, messe in rapporto le mie vedute con quelle dei suddetti Autori, e con le conoscenze intorno ai pseudo-acidi, scorgevo una ragionevole dimostrazione per la tautomeria dell'acido fulminico; ciononostante, mi sono astenuto finora di esporle, desiderando di appoggiare quell' insieme di considerazioni con qualche fatto sperimentale veramente notevole.

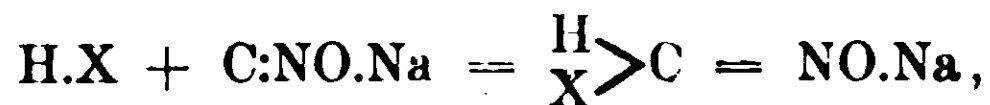
Questo nuovo appòggio io credo ora di poterlo trovare nella reazione del fulminato sodico con l'acido azotidrico ([3]), nella quale è fuori dubbio che l'acido fulminico interviene tanto con la struttura di carbil-ossima, quanto ancora con quella desmotropa, di formonitril-ossido normale H . C ≡ N = O.

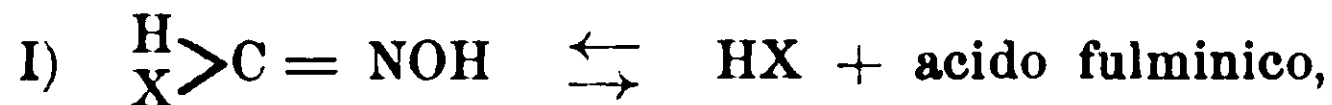
([1]) Berichte, *32*, 1357.
([2]) Cfr. specialmente Gazzetta, *39*, II, 249 (1909).
([3]) Cfr. Palazzo e Marogna, Gazzetta *43*, I, 69 (1913).

Epperò, prima di chiarire questo punto, mi propongo di esporre in succinto le considerazioni teoriche di cui ho fatto testè cenno.

1. — Tautomeria dell'acido fulminico in soluzione acquosa.

Se, mettendosi dal punto di vista di Nef ([1]), si ammette che gli acidi minerali agiscano sul fulminato di sodio senza liberarne acido fulminico, e cioè, per semplice addizione dell'atomo di carbonio bivalente:

$$H.X + C:NO.Na = {}^{H}_{X}{>}C = NO.Na,$$

si deve non pertanto convenire, che, nelle condizioni in cui si formano la cloroformossima di Nef e le varie formossime sostituite da me ottenute, l'eccesso di acido impiegato reagisce sul composto di di addizione, mettendo in libertà la corrispondente formossima. Ora, nella soluzione acquosa di tali ossime si stabilisce sempre, secondo mie precedenti esperienze, l'equilibrio:

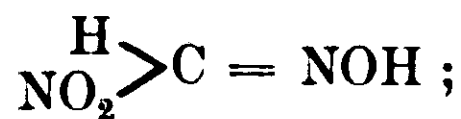
$$\text{I)}\quad {}^{H}_{X}{>}C = NOH \quad \leftrightarrows \quad HX + \text{acido fulminico},$$

sicchè, in pratica, la soluzione di fulminato aggiunta di eccesso di acido contiene sempre acido fulminico. Si può dunque porre il quesito, se l'acido fulminico libero possegga o no la medesima struttura del sale sodico, tenendo sempre presenti i possibili equilibri ai quali l'acido fulminico va incontro per la sua natura di composto non saturo ([2]). Intanto, considerando i fenomeni di dissociazione da un punto di vista il più generale possibile, non appare lecito supporre, che essi abbiano luogo sempre in un solo senso; sembra invece doversi ammettere, che abbiano luogo simultaneamente delle dissociazioni in vario senso, e che perciò non si abbia solo una sostanza (non satura) in equilibrio con un'altra (satura), ma invece un'intera serie di sostanze, non sature e sature, tutte in equilibrio fra loro

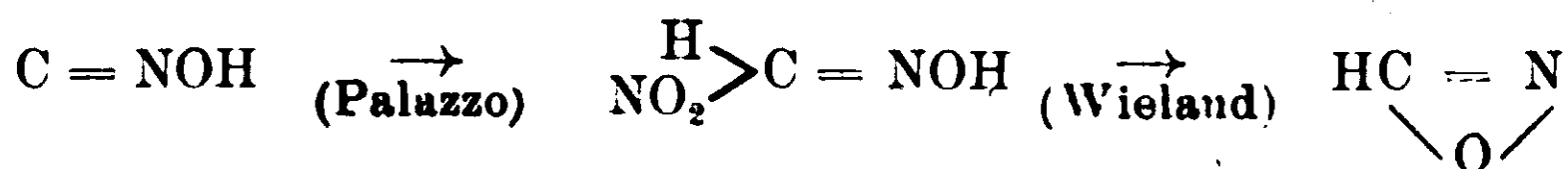
Questo modo di vedere, applicabile in tesi generale ad ogni composto non saturo, si può, nel caso dell'acido fulminico, avvalorare ancora con il seguente dato di fatto. Dalla reazione del fulminato so-

([1]) Annalen, *280*. 814 (1894).

([2]) Parlando di composti non saturi e di composti saturi, intenderò sempre riferirmi, in questa Nota, rispettivamente a composti con carbonio bivalente, e con carbonio tetravalente.

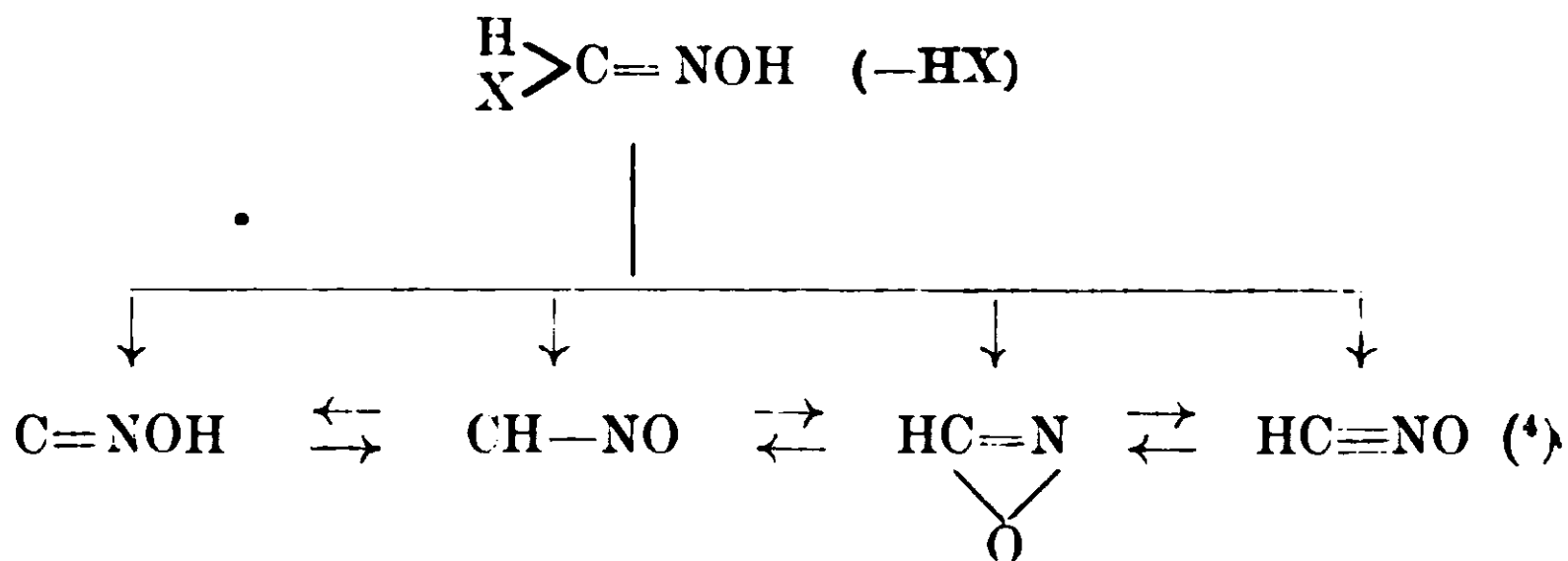
dico con l'acido nitroso, io ottenni l'acido metil-nitrolico, o nitro-formossima [1]:

$$\begin{matrix} H \\ NO_2 \end{matrix}\!\!>C = NOH\ ;$$

da questo prodotto, derivato della carbil-ossima, si può eliminare acido nitroso; tuttavia, il composto HCNO da essa rigenerato non è sempre il medesimo. Nella decomposizione in soluzione acida, si forma acido fulminico [2], nell'azione degli alcali si forma invece un composto isomero, il formo-nitril-ossido di Wieland [3]. Si può dunque realizzare, attraverso l'acido metilnitrolico, la trasformazione della carbil-ossima in un isomero:

$$C = NOH \underset{\text{(Palazzo)}}{\longrightarrow} \begin{matrix} H \\ NO_2 \end{matrix}\!\!>C = NOH \underset{\text{(Wieland)}}{\longrightarrow} \begin{matrix} HC = N \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}$$

E siccome nella dissociazione di composti saturi i reattivi agiscono in sostanza da catalizzatori, così, già nella pura soluzione acquosa dell'acido metil-nitrolico e delle altre formossime sostituite sono da prevedersi delle dissociazioni in vario senso, il che equivale a considerare per l'acido fulminico un *equilibrio fra parecchie forme desmotrope*, p. es. nel senso dello schema:

$$\begin{matrix} H \\ X \end{matrix}\!\!>C = NOH \quad (-HX)$$

$$\downarrow$$

$$C = NOH \rightleftarrows CH-NO \rightleftarrows \begin{matrix} HC = N \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} \rightleftarrows HC \equiv NO \quad [4]$$

(1) Rendiconti Accademia Lincei, *16*, I, 545 (1909).
(2) Berichte *40*, 418 (1907).
(3) Berichte, *42*, 803 (1909).
(4) L'esistenza di un composto di tale struttura à stata alcuni anni fa sospettata da Grigorowitsch (Zentralblatt 1906, I, 743), e da Wieland (Berichte, *40*, 418, 1667-1907), ma indipendentemente da ogni considerazione sugli stati d'equilibrio sopra discussi. Il primo diquest iAutori è d'avviso, che le formolo di Ley e Kissel rispondono, meglio di quella di Nef, alle proprietà dei fulminati, ma inclina più spacialmeute per la formula con carbonio tetravalente $\begin{matrix} H.C = N \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}$, a fianco della quale, appunto, pone l'altra di formonitril-ossido normale. Wieland, invece, riferendosi alle espe-

e tale equilibrio dev'essere preso in considerazione anche se in pratica non sia possibile riconoscere le singole forme, per il fatto che una prevale molto fortemente sulle altre, o perchè, nelle poche reazioni (per lo più di addizione) da noi applicate, esse non siano differenziabili l'uua dall'altra.

2. — L'acido fulminico come pseudo-acido.

Come ho accennato in principio, le osservazioni di Ley e Kissel sul fulminato mercurico sarebbero state già sufficienti a caratterizzare l'acido fulminico come pseudo-acido. Certo, le scarse conoscenze sull'acido fulminico libero non potevano (come non possono neanche oggi) permettere di stabilire fra l'acido libero ed il sale sodico un confronto, analogo, p. es., a quello fra il nitrometano ed il corrispondente *aci*-sale; ma la sola diversità di contegno fra fulminato sodico e fulminato mercurico, sotto l'aspetto della dissociazione elettrolitica, avrebbe potuto benissimo condurre ad accettare la tautomeria supposta da Ley e Kissel, e ad interpretarla come quella particolare sorta di isomeria (« isomeria di jonizzazione ») che appunto si riscontra nei pseudo-acidi.

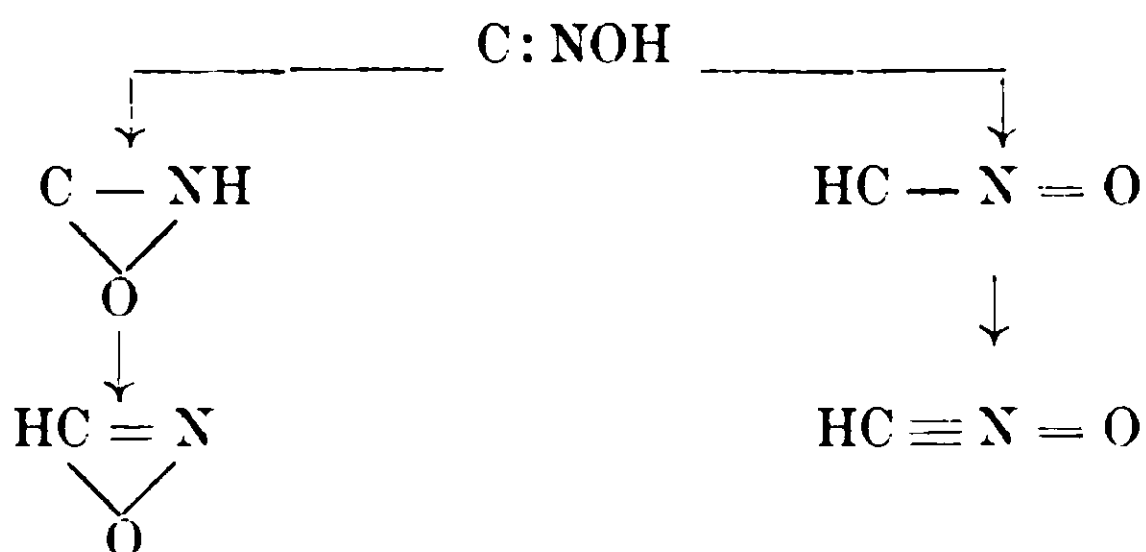
Ora, applicando all'acido fulminico le conoscenze che si sono acquistate sui pseudo-acidi, si può trarre a suo riguardo un'ulteriore conclusione di notevole interesse. Com'è noto, nel trattamento degli *aci*-sali con acidi minerali, si formano nal primo istante i corrispondenti acidi, i quali si convertono poscia nelle forme isomere « pseudo-acidi ». La velocità con cui avviene tale trasformazione può assumere nei diversi casi valori molto diversi; può essere, cioè, tanto considerevole da non consentire l'isolamento dell'acido vero, o tanto piccola da permettere di estrarre quest'acido appena inquinato da tracce dell'isomero; ma tali differenze, se sono molto notevoli da un punto di vista pratico, non hanno alcun valore sotto l'aspetto teorico, avendosi

rienze di Ley e Kissel, osserva che la formola $\underset{\diagdown O \diagup}{H\,.\,O = N}$ è da escludersi per l'acido fulminico, poichè essa compete al formonitril-ossido da lui ottenuto nella scissione alcalina dell'acido metil-nitrolico (cfr. a pag. 40 della monografia « Die Knallsäure », pubblicata nel voi. XIV della Sammluug chemischer u. chem. techn. Vorträge).. e, d'altro canto, considera il formonitril-ossido normale come corpo eminentemente labile.

in ciascun caso degli equilibrii fra le due forme isomere, i quali si vanno continuamente spostando, con velocità più o meno grande, a favore del pseudo-acido.

Per conseguenza, è ovvio immaginare nel caso della carbil-ossima dei fatti analoghi. Invero, anche lasciando ingiudicata la questione, se nel trattamento del fulminato sodico con un idracido questo agisca solamente addizionandosi, come pretende Nef, e non, come sembra invece più verosimile, decomponendo in pari tempo il sale nel senso di scacciare la carbil-ossima, in ogni caso, quest'ultima si libera dal suo prodotto di addizione, nel senso dello schema I) (pag. 564), e, per quello ehe si è detto sulla struttura dei fulminati (dissociati elettroliticamente — sale sodieo —, o indissociati — sale mercurico), deve allora ritenersi che essa, appena generata, cominci a trasformarsi nel corrispondente pseudo-acido. Naturalmente, sulla struttura di questo è solo l'esperienza che può dare indicazioni precise; difatti, la teoria lascia prevedere parecchie forme. Così, dalla struttura di carbil-ossima, o di isonitroso-composto, possono dedursi, rispettivamente, ta struttura di iso-ossima, e quella di nitroso-metilene, ambedue già indicate da Ley e Kissel, e da ciascuna di queste, ulteriormente, una struttura di formonitril-ossido:

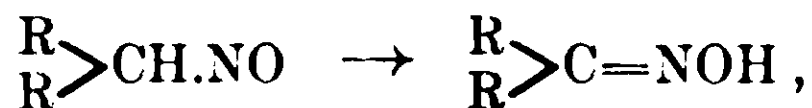
C : NOH

↓	↓
C — NH (ad anello con O: C—O—N)	HC — N = O
↓	↓
HC = N (ad anello con O: C—O—N)	HC ≡ N = O

Tuttavia, fra queste 4 forme, le due a sinistra si presentano già meno probabili delle altre: l'una (iso-ossima) non chiarirebbe in modo semplice i rapporti dell'acido fulminico con le diverse formaldossime sostituite; e l'altra rappresenta il formo-nitril-ossido di Wieland, che finora non si è mai ottenuto direttamente dai fulminati, ma per altra via.

Delle altre due forme, quella di nitroso-metilene, anch'essa indicata da Ley e Kissel, potrebbe forse avvalorarsi oggi col fatto, ben dimostrato da numerosi lavori di J. Schmidt [1], che nella serie ali-

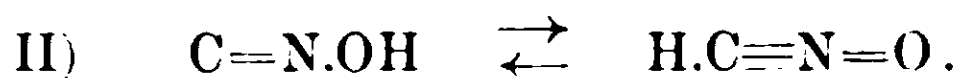
[1] Berichte, *35*, *36*, *37*, *42* (1902-1909).

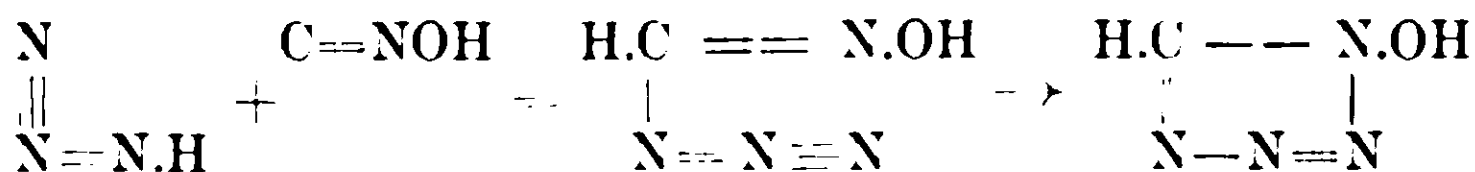
fatica esistono, e possono venire isolati, dei veri e propri nitroso-composti, con un gruppo nitroso legato a un atomo di carbonio secondario. Ma tali composti sono capaci di esistere solo a temperature molto basse, trasformandosi a temperatura ordinaria, rapidamente, in isonitroso-composti:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>CH.NO \rightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}>C{=}NOH\,,$$

e del resto conviene anche osservare, che questo notevole carattere d'instabilità potrebbe essere, nel nitroso-metilene, ancora più accentuato dalla presenza di un atomo di carbonio bivalente. Per ciò, mentre il rapporto del nitroso-metilene alla carbil-ossima può considerarsi della stessa natura di quelli che corrono fra pseudo-acidi e acidi, si deve d'altronde ritenere molto probabile, che il carattere di labilità comune a tutti i nitroso-composti alifatici, si manifesti in questo singolo caso con la isomerizzazione in composto saturo, cioè, in formonitril-ossido normale.

3. — **La forma tautomera** $H\,.\,C \equiv N = O$.

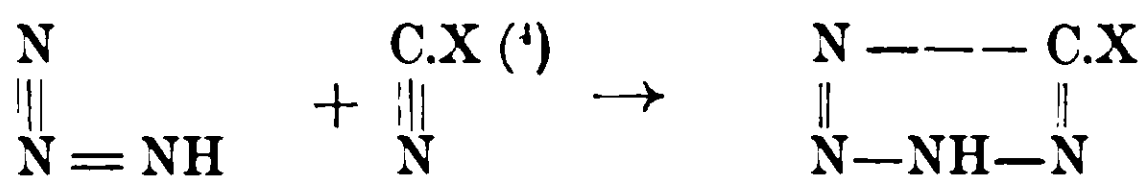
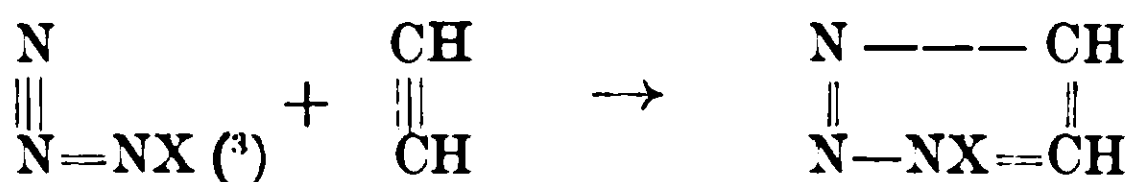
Mentre, per i motivi addotti nel paragrafo primo si deve ammettere nella soluzione acquosa di acido fulminico un equilibrio fra molteplici forme desmotrope, non sature e sature, le considerazioni ora svolte farebbero supporre a questo riguardo, che, fra le varie forme di pseudo-acido, prevalga quella di formonitril-ossido normale, cosicchè, praticamente, l'equilibrio sarebbe da rappresentarsi con lo schema :

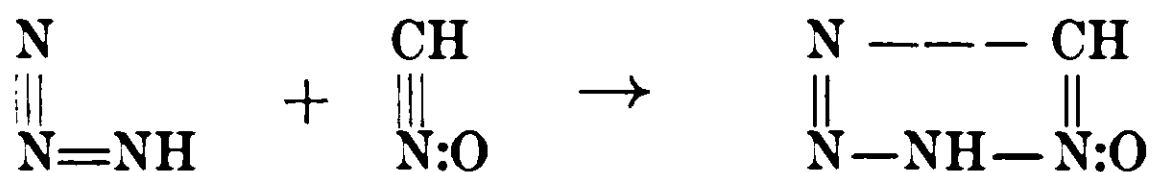
$$\text{II)}\qquad C{=}N.OH \rightleftarrows H.C{\equiv}N{=}O\,.$$

Nel miglior accordo con tale conseguenza sta il risultato della reazione fra acido azotidrico e fulminato di sodio, dalla quale io ho isolato due ossi-tetrazoli. Invero, poichè questi isomeri non sono reciprocamente trasformabili, così, per la loro sintesi sono da supporsi processi diversi. Mentre l'ossi-tetrazolo dal p. f. 145°, con la sua struttura di N.ossi-composto, rispecchia la genesi dalla carbil-ossima:

$$\begin{matrix}N\\ \|\\ N{=}N.H\end{matrix} + C{=}NOH \rightarrow \begin{matrix}H.C & {=}{=} & N.OH\\ | & & \\ N{=} & N{=} & N\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}H.C & {-}{-} & N.OH\\ \| & & |\\ N{-} & N{=} & N\end{matrix}\,.$$

l'isomero fusibile a 156°, per il semplice fatto di contenere invece un gruppo immidico, mostra che si è prodotto in modo sostanziai-

mente diverso. Sotto questo riguardo, la sintesi dell'*iso*-ossi-tetrazolo rammenta quelle di parecchi composti triazolici e tetrazolici [1] nelle quali è ormai da ritenere che l'acido azotidrico si unisca sin da principio non per un solo atomo di azoto, come nel caso di sostanze con carbonio bivalente, ma simultaneamente per due, nel senso, cioè, degli schemi [2]:

$$\begin{array}{lcl} \mathrm{N} & & \mathrm{CH} & & \mathrm{N} \text{———} \mathrm{CH} \\ \| \! | & + & \| \! | & \rightarrow & \| \qquad\quad \| \\ \mathrm{N{=}NX}\ (^3) & & \mathrm{CH} & & \mathrm{N{-}NX{=}CH} \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} \mathrm{N} & & \mathrm{C.X}\ (^4) & & \mathrm{N} \text{———} \mathrm{C.X} \\ \| \! | & + & \| \! | & \rightarrow & \| \qquad\quad \| \\ \mathrm{N = NH} & & \mathrm{N} & & \mathrm{N{-}NH{-}N} \end{array}$$

epperò, dal modo stesso di addizionarsi dell'acido azotidrico viene a risultare per l'acido *ps.* fulminico una struttura analoga a quella dei composti acetilenici e cianici, la struttura, cioè, sopra indicata, di formonitril-ossido normale. Data questa struttura, la sintesi dell'*iso*-ossi-tetrazolo procede dunque secondo lo schema:

$$\begin{array}{lcl} \mathrm{N} & & \mathrm{CH} & & \mathrm{N} \text{———} \mathrm{CH} \\ \| \! | & + & \| \! | & \rightarrow & \| \qquad\quad \| \\ \mathrm{N{=}NH} & & \mathrm{N{:}O} & & \mathrm{N{-}NH{-}N{:}O} \end{array}$$

Riguardo ai rapporti quantitativi nei quali la carbil-ossima e il formo-nitril-ossido normale partecipano al superiore equilibrio II), le mie esperienze non permettono una conclusione sicura; difatti, il solo dato dei rendimenti, che cioè l'*iso*-ossi-tetrazolo prevale sempre sull'N.ossi-composto, potrebbe essere fallace, dovendosi evidentemente tener conto della velocità con cui ciascuna delle due forme reagisce con l'azo-immide. Ma, riguardo ai rapporti nei quali si formano i due ossi-tetrazoli, si può fare invece la previsione che essi variino al variare delle *condizioni di temperatura* in cui ha luogo la reazione, giacchè per il suddetto equilibrio $\mathrm{C = NOH} \rightleftarrows \mathrm{H.C \equiv N = O}$ è naturalmente da prevedersi una stretta dipendenza dalla tempera-

(1) Cfr. Dimroth, Berichte, *43*, 2219 (1910); Oliveri-Mandalà, Gazzetta, *41*, I 59; II, 430 (1911).

(2) In questi schemi mi sembra molto opportuno rappresentare l'acido azotidrico con la formula Angeli-Thiele. Cfr. Angeli, R. A. L., *16*, 790 (1907), *20*, I, 625 (1911); Thiele, Berichte, *44*, 2522, 3336 (1911).

(3) $X = H.$ o C_6H_5.

(4) $X = Br, .CN, .COOC_2H_5$.

gura. Delle esperienze istituite a questo fine mi hanno in realtà mostrato che così è; mantendosi infatti a temperatura molto bassa (— 5°), la sintesi dell'N.ossi-tetrazolo retrocede in modo sensibile, tanto da potersene ricavare solo quantità trascurabili, mentre si avvantaggia notevolmente quella dell'isomero.

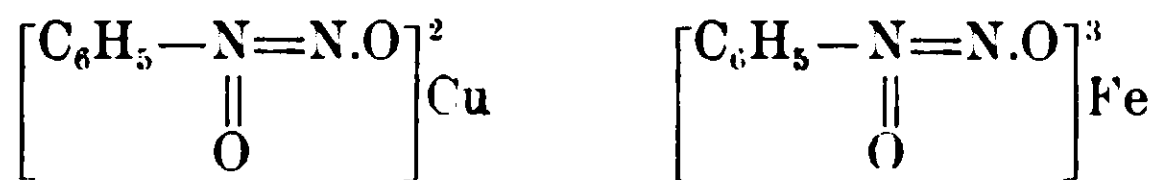
Le superiori vedute circa la tautomeria dell'acido fulminico vengono dunque avvalorate anche sotto questo rispetto.

Roma, Laboratorio di Chimica farmaceutica della R Università.

L'impiego del Cupferron nella separazione del titanio dall'alluminio.

Nota di I. BELLUCCI e L. GRASSI.

Due o tre anni fà, Baudisch (1) ha introdotto nell'analisi quantitativa minerale l'uso della nitroso-fenil-idrossilammina $C_6H_5 . (NO) . N . OH$, i cui sali di rame e ferrico,

$$\left[\begin{matrix} C_6H_5-N=N.O \\ \| \\ O \end{matrix}\right]^2 Cu \qquad \left[\begin{matrix} C_6H_5-N=N.O \\ \| \\ O \end{matrix}\right]^3 Fe$$

sono completamente insolubili in ambiente acido e si prestano perciò, dopo calcinazione, ad una rapida ed esatta determinazione ponderale di questi due metalli in presenza di un gran numero di altri, che in quella condizione non generano precipitati con la base suddetta.

In luogo della nitrosofenilidrossilammina libera (2), Baudisch per ragioni di stabilità ha però consigliato l'impiego del relativo sale di ammonio $C_6H_5 . (NO) . N . ONH^4$, al quale ha assegnato il nome di « *cupferron* », fornendo indicazioni precise per una rapida preparazione di tale reattivo (3) che, del resto, viene oggi posto in commercio dalle principali case di prodotti chimici.

(1) Chemik. Zeitung, *33*, 1298 (1909).

(2) Circa la formola di costituzione della nitrosofenilidrossilammina vedi una recentissima nota del prof. Angeli [Rendic. Accad. Lincei *22*, (I) pag. 288, (1913)].

(3) Chemik. Zeitung, *35*, 913 (1911).

Dopo le prime e limitate esperienze quantitative compiute dallo stesso Baudisch (loc. cit.), sono sorti ben presto altri chimici (¹) ad occuparsi di tale singolare reattivo, sperimentandone l'efficacia in svariate separazioni del rame e del ferro.

Così è rimasto assodato che in ambiente acido (per HCl, H^2SO^4, acido acetico) non sono soltanto il rame ed il ferro-ferrico che vengono precipitati dal cupferron, ma sibbene, per quello che finora si conosce, anche l'argento, il piombo (Baudisch), il mercurio e stagno (Biltz e Hödtke), il bismuto (Fresenius), il titanio e lo zirconio (Schröder). Le separazioni del rame, per mezzo di tale reattivo, vengono perciò molto limitate, specialmente nel campo più interessante dei metalli del gruppo solfidrico, e per quanto siano stati ottenuti ottimi risultati nelle separazioni del rame dal cadmio e dallo zinco (Hanus e Soukup), l'impiego del cupferron non offre in realtà nemmeno in questi ultimi casi uno speciale interesse sovra gli antichi e ben noti metodi di separazione.

Il valore principale del cupferron risiede nelle rapide ed esatte separazioni del ferro dall'alluminio, cromo, manganese, nichel, cobalto, zinco, terre alcaline, nonchè dall'acido fosforico, ottenendosi in tutti questi casi, come hanno largamente provato Blitz e Fresenius, i migliori risultati analitici. È superfluo il soffermarsi a porre in rilievo la grande semplificazione ed il forte risparmio di tempo che si realizzano nel dosaggio del ferro, mercè una semplice precipitazione col cupferron, in tutte le separazioni ora citate, in confronto dei metodi antichi.

Basti solo ricordare la comunissima separazione del ferro dall'alluminio, per la quale Biltz e Hödtke hanno ottenuto col cupferron risultati ottimi in una miscela fatta nelle proporzioni di un atomo di ferro per cinquanta atomi di alluminio: basti rammentare il dosaggio del ferro in presenza del cromo, ovvero di piccole quantità di nichel e cobalto, od anche in presenza di acido fosforico, ecc., per convincersi della grande utilità del nuovo reattivo.

È stato inoltre provato che il sale di ferro della nitroso-fenil-

(¹) Biltz o Hödtke. Zeitschr. f. anorgan., *66*, 426 (1910); Hanus e Soukup ibid., *68*, 52 (1910); Fresenius. Zeitschr. f. analitische, *50*, 35 (1911): Nissenson. Chemik. Zeitung *34*. 359 (1910); Schröder. Zeit. f. anorgan., *72* 89 (1911).

idrossilammina è pochissimo inclinato ad assorbire sali alcalini; è sufficiente perciò una sola precipitazione di esso, e non sono necessarie tutte quelle cautele che devono aversi invece nella precipitazione del ferro con l'ammoniaca ([1]).

Per quanto già molto si sappia intorno all'uso del cupferron, e questo abbia già riservato a sè un largo ed utilissimo campo di azione nelle rapide ed esatte seperazioni del ferro sovra indicate, pur tuttavia le conoscenze che oggidì si hanno intorno a tale reattivo non possono, nei riguardi del suo impiego analitico, considerarsi ancora complete.

Schröder (loc. cit.), in una Nota pubblicata nel 1911 « intorno alla preparazione del prussiato giallo allo stato di grande purezza », ha impiegato il cupferron per dosare il ferro nel prussiato stesso, previamente disgregato con ac. solforico concentrato, (ottenendo differenze del 0,02-0,01 $^0/_0$ col ferro calcolato), ed ha incidentalmente ricordato che anche il titanio e lo zirconio sono, per mezzo del cupferron, precipitati dalle soluzioni acide. A quanto noi conosciamo, lo Schröder non è però più ritornato sovra questa sua ultima osservazione, e null'altro si conosce in proposito all'infuori di questo suo fugace accenno.

Dovendo noi determinare la composizione di alcune leghe di titanio ed alluminio (ottenute riducendo il fluotitanato $TiFl^6K^2$ con eccesso di alluminio), abbiamo voluto sperimentare se la precipitazione del titanio col cupferron si prestasse a separare questo metallo dall'alluminio, evitando così i lunghi e laboriosi metodi che trovansi indicati per la separazione di questi due metalli, tanto più laboriosi, quando, come nel nostro caso, si è in presenza di forti quantità di titanio ([2]).

Prima di ogni altro ci è stato naturalmente necessario di stabilire il comportamento del cupferron di fronte ai sali di titanio allo stato isolato. Come riferiamo qui sotto brevemente, noi abbiamo trovato che il cupferron si presta molto bene a dare rapidi ed esatti dosaggi ponderali di titanio, rappresentando con ciò il primo reat-

([1]) Vedi in proposito anche le recentissime osservazioni di Allen o Johnston, Zeitschr. f. anorgan. *69*, 116.

([2]) Vedi la recente nota di Weiss e Kaiser [Zeitschr. f. anorg. Chemie *65*, 361 (1910)] ove trovansi diffusamente esposti i vari metodi di dosaggio del titanio ed in particolare la separazione di questo dall'alluminio.

tivo capace di precipitare immediatamente e quantitativamente il titanio in soluzione acida.

Una soluzione acquosa di cupferron aggiunta, a temperatura ordinaria, ad una soluzione di cloruro o di solfato di titanio, genera subito un precipitato fioccoso, di un bel giallo canario. Se il reattivo si aggiunge in quantità sufficiente, il filtrato si dimostra esente di ogni traccia di titanio (reazione completamente negativa con l'acqua ossigenata; per evaporazione e calcinazione non resta alcun residuo). Il precipitato giallo, in capo a due o tre minuti, agitando, si raggruma benissimo e dà un filtrato limpidissimo attraverso un filtro a ceneri note. Una certa quantità di esso, lavato con acqua a temperatura ordinaria, fino a scomparsa di reazione acida, venne spremuto alla pompa e sciolto a caldo in alcool etilico. La soluzione alcoolica concentrata, di colore giallo leggermente verdastro, abbandonò, dopo lungo riposo a temperatura ordinaria, una fine polvere cristallina, giallo-cetrina, che venne seccata all'aria e poi nel vuoto.

All'analisi essa dette risultati concordanti con quelli richiesti dal sale normale di titanio della nitrosofenilidrossilammina

	Trovato			Calcolato
	I	II	III	per $[C_6H_5(NO).N.O]^4Ti$
Ti	7,94	—	—	8,07
N	—	18,65	18,72	18,84

Questo bellissimo sale di titanio brucia senza difficoltà, lasciando dopo calcinazione un residuo di TiO_2. È inoltre resistente di fronte all'azione dell'acqua, tanto che, riscaldato per breve tempo all'ebollizione in seno a questa, si mantiene inalterato.

Vennero fatte determinazioni quantitative di titanio adoperando una soluzione di cloruro o di solfato di titanio a titolo noto in TiO^2.

Una soluzione di cupferron al 6 %, si aggiunge a temperatura ordinaria alla soluzione titanica fino a che si vede formare un precipitato bianco, ben distinguibile dal giallo ed indizio che, essendo precipitato tutto il titanio, comincia a liberarsi dal cupferron la nitrosofenilidrossilammina. La soluzione titanica deve essere notevolmente ma non eccessivamente acida per acido cloridrico o solforico.

Dopo pochi minuti si raccoglie il precipitato giallo su buon filtro a ceneri note, adagiato su conetto di platino, aiutando verso la fine con leggera aspirazione alla pompa. Il precipitato si stacca molto

bene dalle pareti del becker, ed il filtrato passa limpido: un lieve colore azzurrognolo di quest'ultimo non denota altro che una leggera e trascurabile decomposizione del reattivo in eccesso, rivelabile anche dall'odore di nitrosobenzolo.

Il precipitato si lava ripetutamente con acqua fredda; il filtro, bene spremuto, si toglie dall'imbuto e si pone in stufa ad acqua entro uno spazioso crogiuolo di porcellana a peso noto. Si lascia in stufa almeno per un paio d'ore, e poi si procede con cautela alla combustione del filtro e del precipitato, tenendo in principio coperto il crogiuolo fino a carbonizzazione della sostanza organica.

Si procede poi all'arroventamento del biossido di titanio fino a costanza di peso. Il lieve eccesso di nitrosofenilidrossilammina non procura alcun disturbo durante la combustione del filtro e del precipitato; non è perciò necessario di lavare il precipitato con ammoniaca per asportare il detto eccesso (come è consigliato nel caso del dosaggio del ferro), anche perchè l'ammoniaca esercita azione decomponente sul precipitato. Nei saggi da noi eseguiti vennero ottenuti i seguenti risultati:

TITANIO.

	Dato	Trovato	Differenze
1	0,0079	0,0077	—0,2 mgr.
2	0,0198	0,0202	+0,4 »
3	0,0396	0,0401	+0,5 »
4	0.1284	0,1279	—0,5 »

Come vedesi, i risultati sono molto buoni.

Il sale di titanio della nitrosofenilidrossilammina si conserva inalterato per un tempo considerevole in seno al liquido precipitante, ciò che dimostra anche meglio la sua grande stabilità specialmente in confronto dei corrispondenti sali di $Cu^{\cdot\cdot}$ e di $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ che gli AA. su menzionati consigliano invece di separare rapidamente per filtrazione.

Dopo *cinque giorni* da che si era prodotto il precipitato col cupferron in una soluzione di titanio, esso venne separato dal liquido, lavato e calcinato. Si ottennero i seguenti dati:

TITANIO

Dato	Trovato	Differenza
0,0158	0,0160	+0,2 mgr.

Non è perciò necessario di separare rapidamente per filtrazione il precipitato titanico ottenuto col cupferron.

Constatata così la bontà del dosaggio che il cupferron può dare in presenza di solo titanio abbiamo eseguito alcune separazioni di titanio dall'alluminio servendoci di miscele di soluzioni di solfato di titanio e di allume ordinario, a titolo rigorosamente determinato in TiO^2 e Al^2O^3.

Le condizioni in cui si eseguiva in tal caso la precipitazione del titanio erano del tutto identiche a quelle sopra ricordate: la soluzione in esame era parimenti addizionata di acido solforico o di acido cloridrico diluiti. Si aveva soltanto cura di lavare il sale giallo di titanio con soluzione molto diluita di acido cloridrico, a temperatura ordinaria, prima per decantazione, poi su filtro per essere sicuri della completa asportazione dell'alluminio.

Riportiamo qui sotto i risultati ottenuti in cinque prove di separazione, nelle quali, di fronte allo stesso contenuto di titanio, erano presenti quantità sempre maggiori di alluminio.

TITANIO gr. 0,0396.

Rapporto Ti : Al	Trovato	Differenza
1 : 1	0,0396	0,0 mgr.
1 : 1	0,0397	+0,1 »
1 : 25	0,0400	+0,4 »
1 : 25	0,0399	+0,3 »
1 : 50	0,0398	+0,2 »

Come vedesi i dosaggi del titanio dànno ottimi risultati anche quando vi è presente alluminio nel rapporto di un grammi-atomo di titanio per 50 grammi-atomi di alluminio.

Dovendo perciò eseguire una separazione quantitativa di titanio dall'alluminio basterà precipitare in una porzione aliquota della soluzione in esame, acida per acido solforico o cloridrico, i due idrati corrispondenti e pesare così la somma degli ossidi $Al^2O^3+TiO^2$; in altra porzione della soluzione precipitare il titanio col cupferron.

In tal modo la separazione del titanio dall'alluminio si compie con risultati ottimi dal lato quantitativo ed in modo incompara-

bilmente più rapido dei metodi finora noti per i quali sono necessarie numerose e delicate manipolazioni.

Si può senz'altro ritenere che il cupferron potrà trovare utilissimo impiego in altre separazioni del titanio per es. dal cromo, nichel, cobalto, manganese, ecc. come si è verificato nel caso del ferro.

Roma, Istituto chimico della R. Università.

Sul Bupleurol o Diidronerol. Costituzione.

Nota II di L. FRANCESCONI e E. SERNAOIOTTO.

Fra i costituenti degli olii essenziali, detti secondari soltanto perchè si trovano in quantità esigua nelle piante, hanno indubbiamente grande importanza dal punto di vista chimico e fisiologico gli *alcooli.* Essi rappresentano, per la pianta , uno degli ultimi stadi di passaggio dalle sostanze molto ossigenate, che la pianta stessa compone per sintesi nel suo processo vitale, molto probabilmente gli idrati di carbonio, a quelle in cui manca del tutto l'ossigeno e costituiscono il gruppo dei terpeni.

Gl alcooli che si rinvengono in natura sono à catene lineari e cicliche, ed è ovvio ammettere che questi siano derivati dei primi e che da essi si originino poi i terpeni, perchè mentre noi, con reazioni blande comparabili alle enzimatiche, le quali avvengono nelle piante, passiamo in genere facilmente da composti alifatici ed in particolare dagli alcooli olefinici alifatici, *citronellol, linalol, geraniol* ai ciclici terpineoli e da questi ai terpeni ; raro invece è il passaggio inverso, e quindi la prima delle suddette trasformazioni sarebbe difficilmente o di raro reversibile nelle condizioni in cui le piante operano. Così, ad esempio, mentre dal linaloi è facile passare al terpineol e da questo ai terpeni *limonene, terpinene* e *terpinolene* ed anche dal eitronellol all'isopulegol (dal quale ossidando, ail'isopulegone) o direttamente al mentone ; non si è ottenuto che in qualche caso, come ad esempio, l'*isocitronellal* dal mentone (1) il passaggio inverso.

Ammettendo aggiunte e successive eliminazioni degli elementi dell'acqua in modo arbitrario, si potrebbero in teoria derivare dai

(1) Ciamician e Silber, Ber. XXXVI, pag. 1582.

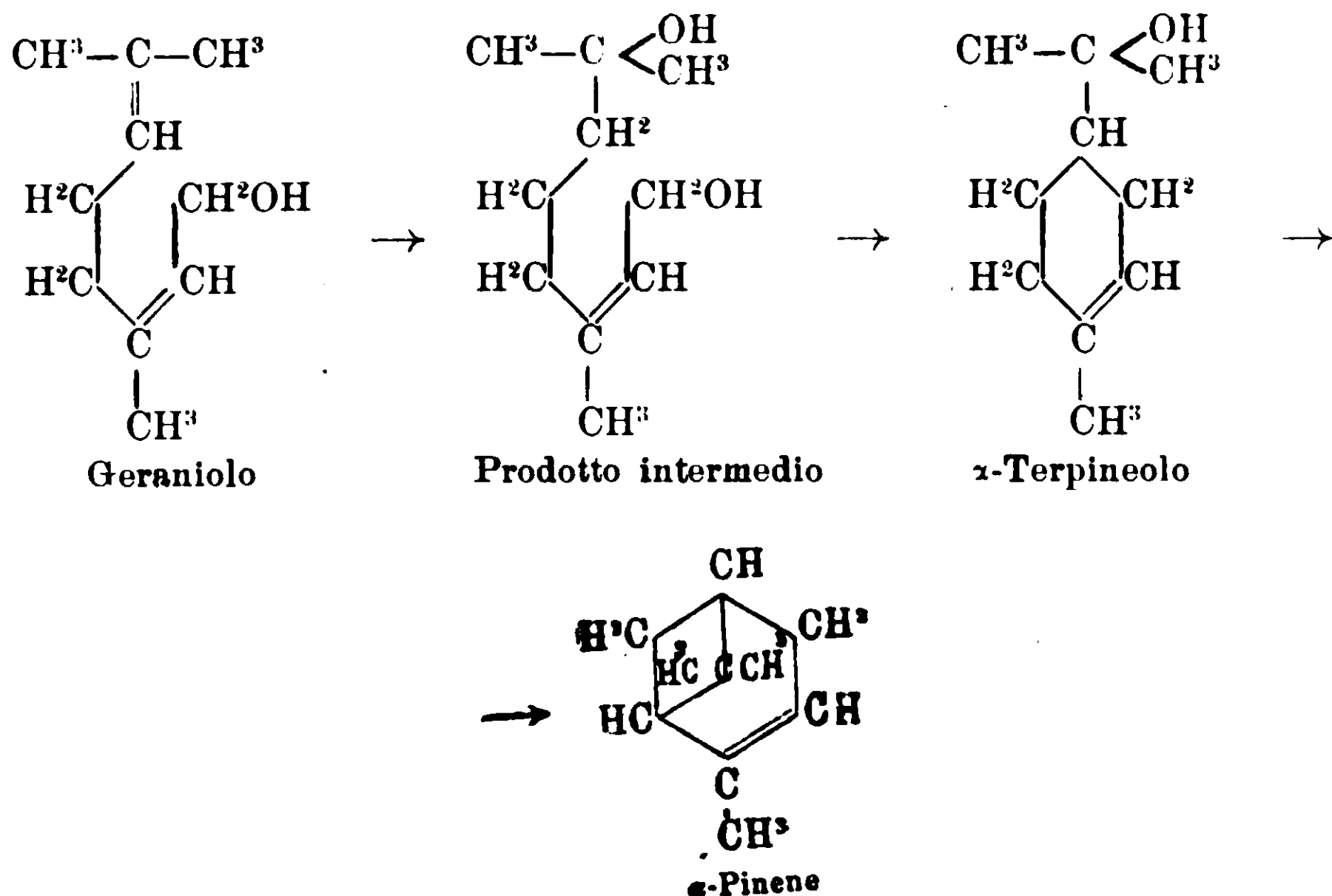
pochi alcooli conosciuti e che si riscontrano più di frequente nelle piante, *citronellol*, *linalol* e *geraniol* e dalle relative aldeidi *citronellal* e *citral*, molti composti ciclici, dai quali per l'attitudine delle piante a trasformare in isomeri trasportando i doppi legami, potrebbero originarsi tanti composti da superare di gran lunga il numero dei naturali.

È più probabile però che esista in natura un maggior numero di composti olefinici alifatici, alcooli, aldeidi a C^{10} e che da ognuno di essi derivi una determinata serie di composti ciclici, senza dover supporre che le reazioni, ad esempio l'aggiunta degli elementi dell'acqua, non avvengano a seconda delle regole delle nostre reazioni chimiche, o che si debbano ammettere trasformazioni di composti notoriamente stabili. In altri termini, limitandoci alla serie dei terpeni, sarebbe riserbato al linaloi, al geraniol, la formazione del dipentene, dell'α-pinene, del canfene e invece l'α-terpinene, l'α- e β-fellandrene il β-pinene e il sabinene, deriverebbero più direttamente da altri alcooli ed aldeidi olefiniche.

Invero, mentre è facile derivare l'α-pinene dal geraniol, attraverso l'idrato, in cui si distribuiscono gli elementi dell'acqua conforme la regola che l'OH va al C quaternario non idrogenato e l'H al terziario:

CH^3-C-CH^3 / $\|$ / CH / H^2C CH^2OH / H^2C CH / C / CH^3 → $CH^3-C<^{OH}_{CH^3}$ / CH^2 / H^2C CH^2OH / H^2C CH / C / CH^3 → $CH^3-C<^{OH}_{CH^3}$ / CH / H^2C CH^2 / H^2C CH / C / CH^3 →

Geraniolo — Prodotto intermedio — α-Terpineolo

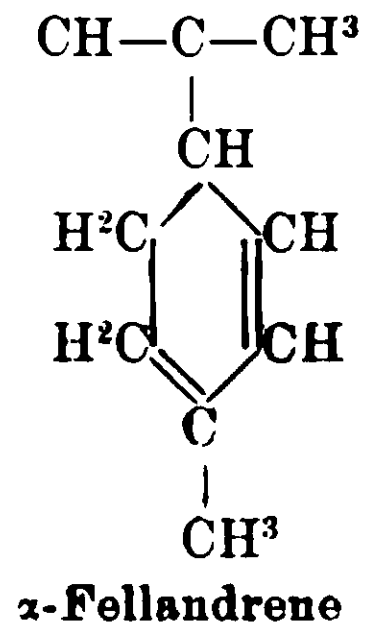
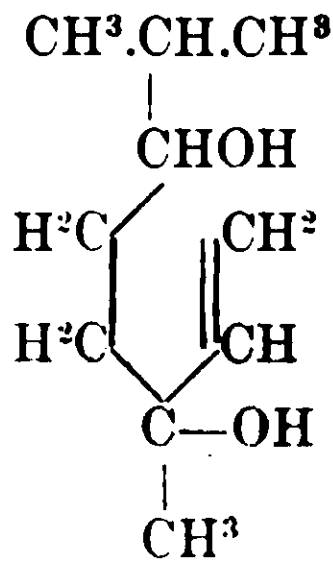
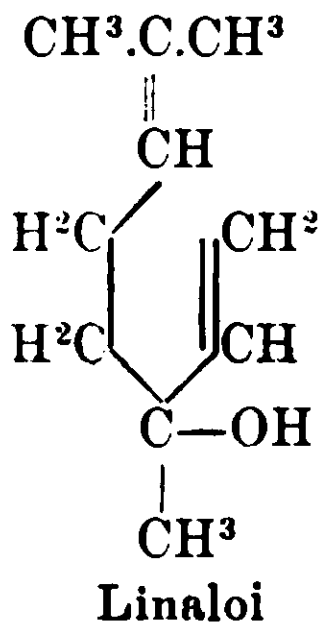
→ CH / H^2C CH^2 / HC C CH / HC CH / C / CH^3

α-Pinene

per l'α-fellandrene si dovrebbe ammettere che esso derivasse per

trasposizione del terpinolene attraverso l'α-terpinene, che è invece uno dei terpeni più stabili; oppure se volesse direttamente derivarsi dal linaloi si dovrebbe ammettere che gli elementi dell'acqua si distribuissero contro alla regola suaccennata, così:

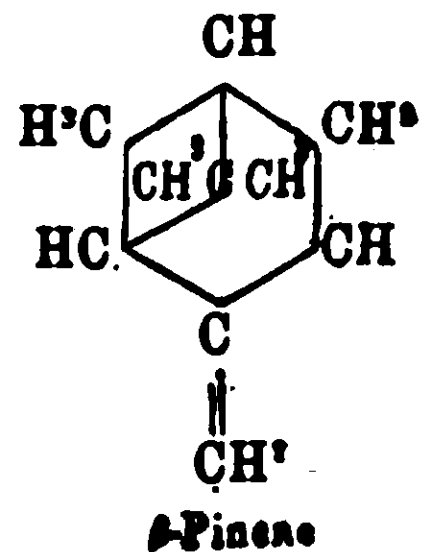
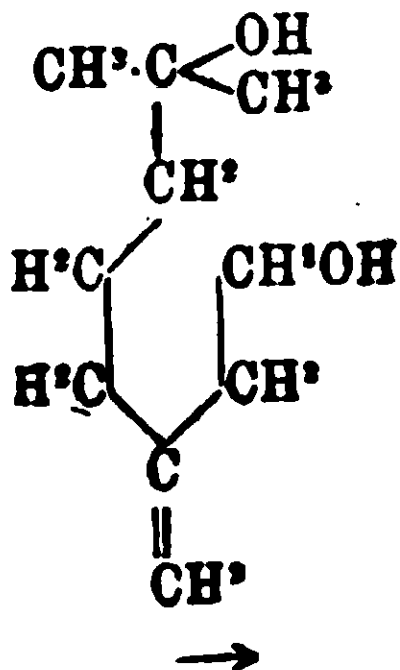
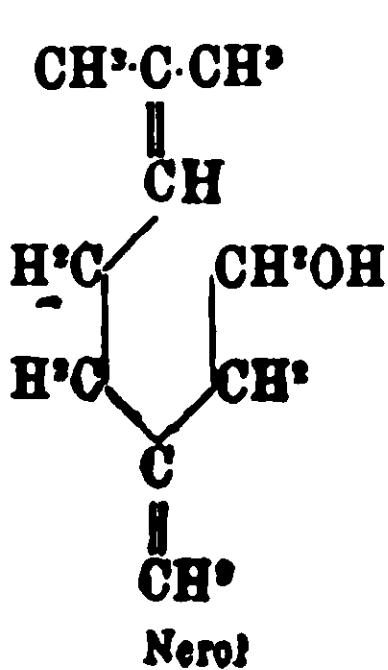
$CH^3.C.CH^3$ — CH — H^2C, CH^2, H^2C, CH — C—OH — CH^3
Linaloi

$CH^3.CH.CH^3$ — CHOH — H^2C, CH^2, H^2C, CH — C—OH — CH^3

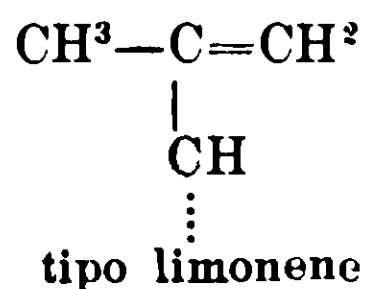
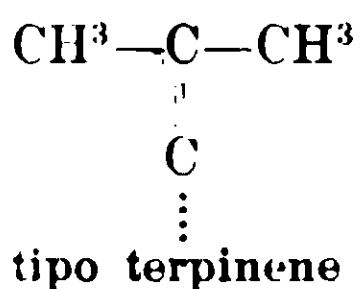
CH—C—CH^3 — CH — H^2C, CH, H^2C, CH — C — CH^3
α-Fellandrene

Altrettanto facilmente dell'α-pinene, possono derivarsi il terpinolene, il limonene da alcooli della formola del linaloi o del geraniol; ma non così il β-pinene, il quale invece potrebbe assai più razionalmente derivarsi dal nerol

$CH^3.C.CH^3$ — CH — H^2C, CH^2OH, H^2C, CH^2 — C — CH^2
Nerol

$CH^3.C<^{OH}_{CH^3}$ — CH^2 — H^2C, CH^2OH, H^2C, CH^2 — C — CH^2
→

CH — H^3C, CH^2, CH^2, CH^2, HC, CH — C — CH^2
β-Pinene

Le conoscenze nostre sui composti oloflnici naturali a 10 atomi di Carbonio sono scarse. Se ne sa ora circa quanto sapevasi quindici o venti anni fa dei terpeni. Oltre al citral ed al citronellal, al linaloi, geraniol e citronellol che è probabile siano le forme più stabili tra tutte quelle numerose prevedibili (come l'α-terpinene ed il limonene sono i più stabili fra i terpeni tetravalenti), per le quali d'altra parte onde originarne il grande numero di derivati devesi ammetterne l'esistenza in due forme tautomeriche

$CH^3—C—CH^3$ — C ⋮
tipo terpinene

$CH^3—C{=}CH^2$ — CH ⋮
tipo limonene

si conoscono sinora ed incompletamente pochi isomeri, due del Citronellol, *l'Androl* (*terziario*) (1) *ed il Bupleurol* (*primario*), *ed uno del geraniol e del linalol, il Nerol* (*primario*), (2) *oltre i quali si presume esistere un alcool molto simile al linalol, ma diverso, nell'Oleum Apoplnense,* (3) *un' altro dall' odore di rose a fianco dell' Androl uel Fellandrio acquatico,* (4) *ed una nel Critmum maritimum.* (5). Ma è evidente ll numero degli isomeri andrà crescendo col perfezionarsi dei metodi di isolamento e collo scoprirsi dei caratteri differenziali; la ricerca sarà più difficile che per i terpeni, perchè gli alcooli, tranne che in pochi generi di piante, sono contenuti in piccole quantità e sono difficili da separarsi. Si potrà allora stabilire il genere di trasformazione molecolare che avviene quando da un alcool od aldeide olefinica si passa ad un alcool ciclico ed al terpene che li accompagna e penetrare un poco più addentro nel meccanismo delle reazioni che le piante compiono coi loro enzimi, mercè l'energia luminosa.

Ma queste trasformazioni saranno di certo le più semplici, ed esse seguiranno le regole stabilite coli' esperienza dallo studio delle reazioni chimiche.

Vediamo ora di dedurre la formola del Bupleurol, col criterio della trasformazione più semplice, secondo questo modo di vedere.

Nella essenza del *Bup.* della quale il principale costituente è il β-Fellandrene, esiste pure un alcool $C^{10}H^{20}O$ che differisce dagli altri conosciuti per molte proprietà, come risulta dal seguente quadro:

(1) Schimmel, Bull. 1904 II°, p. 01. Furono i chimici della casa Schimmei, ohe isolarono ed assegnarono la formula di struttnra a qnesto alcool, e non il Semmler, come per un errore materiale si disse nella precedente nota.

(2) Hease-Zeitschel, d. pr. II. 66. 505.

(3) Kelmazu Journal of the Pharm. Soc. of. Iapan N. 253, 1003. Schimmel 1904 I. p. 9.

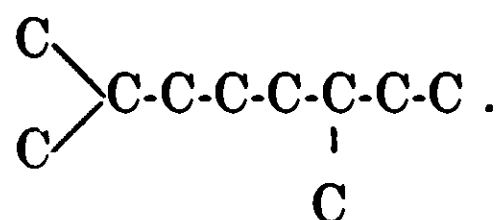
(4) Schimmel, Bull. 1904 II°. p. 91.

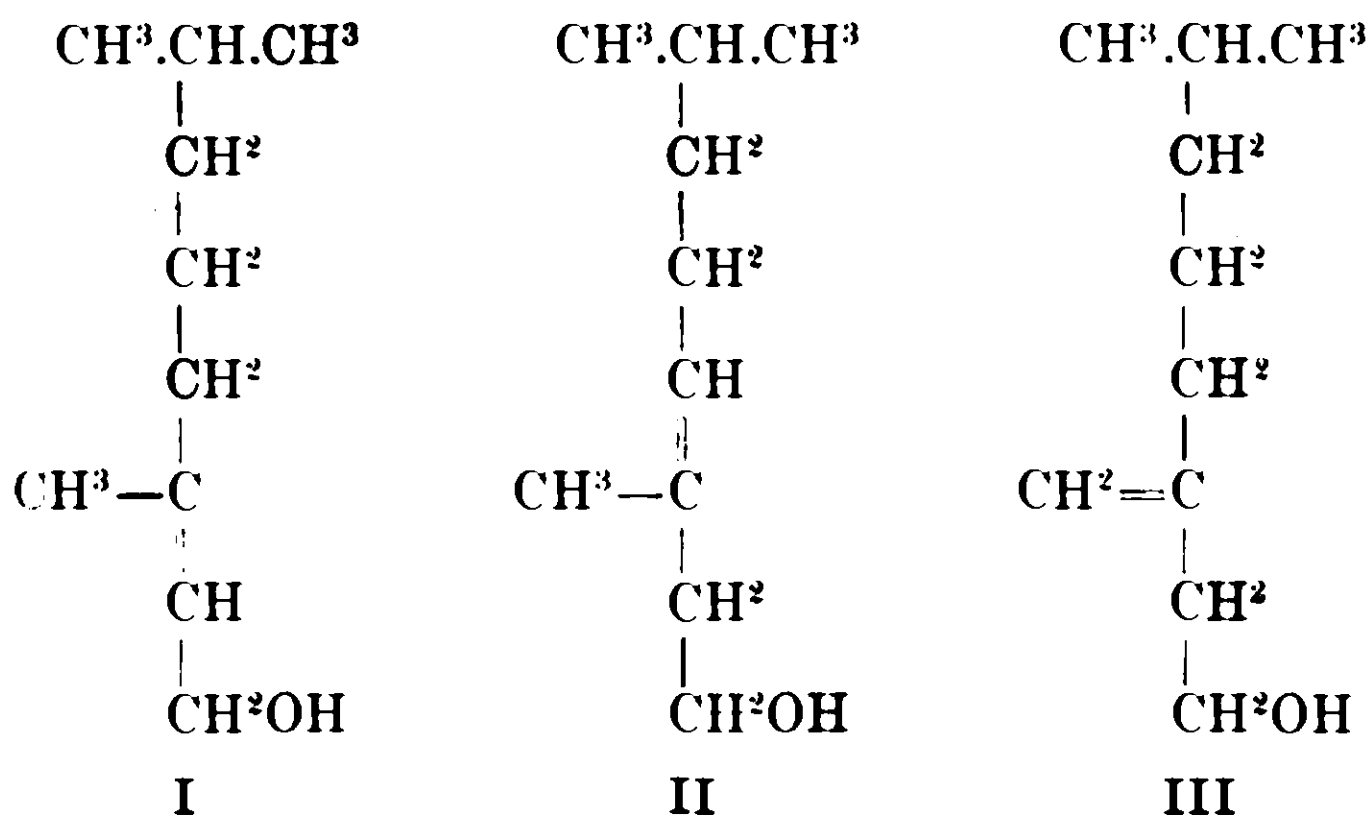
(5) Delepine. Bull. Soc. Chim. 1910, tomo VII, p. 468.

Alcooli olefinici alifatici naturali $C^{10}H^{20}O$	P.° eb.°	P.° sp.°	αd.	N.d. M_r	Uretano	Etere ftalico acido	Ftalato di Ag	Semicarbazoni dei prodotti di ossidazione	
								Aldeidici	Chetonici
Citronellol (odore intenso di rose) $(CH_3)_2>C=CH-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2OH$	225-6°	0,8619	+ 2°,32 — 1°,40	1,4567 $M_r = 49,43$	oleoso	oleoso	124-6°	Citronellal attivo 84 86° inattivo 96°	Isopulegone 169-70° in
Androl (odore essenza Fellandrio Acq°) $(CH_3)_2>CH-CH_2-CH_2-CH_2-C(CH_3)(OH)-CH=CH^2$	197-8°	0,878	— 7°,10	1,4499 $M_r = 49,95$	42-3°	?	?	—	—
Bupleurol (odore tenue di rose) $(CH_3)_2>CH-CH_2-CH_2-CH_2-C(=CH_2)-CH_2-CH_2OH$	209-10° H=762	0,8490	0°	1,4508 $M_r = 49,48$	45°	oleoso	135°	Bupleural 134-35° in 97° in	189-90° in

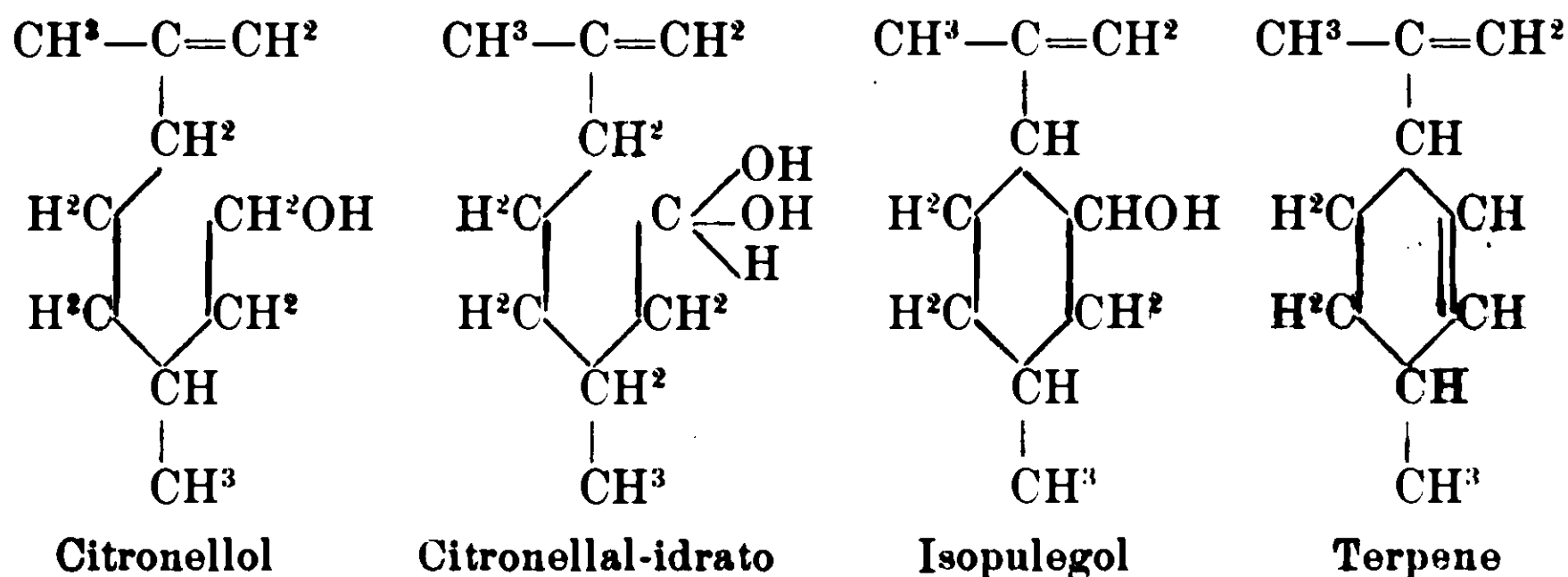
Esso, come deducesi dai dati sperimentali della precedente Nota [1], è un $C^{10}H^{20}O$ come il Citronellol e l'Androl; a catena aperta, con un solo doppio legame, primario; ed a loro differenza è inattivo alla luce polarizzata e si è dimostrato differente dai sud-detti alcooli naturali per la struttura.

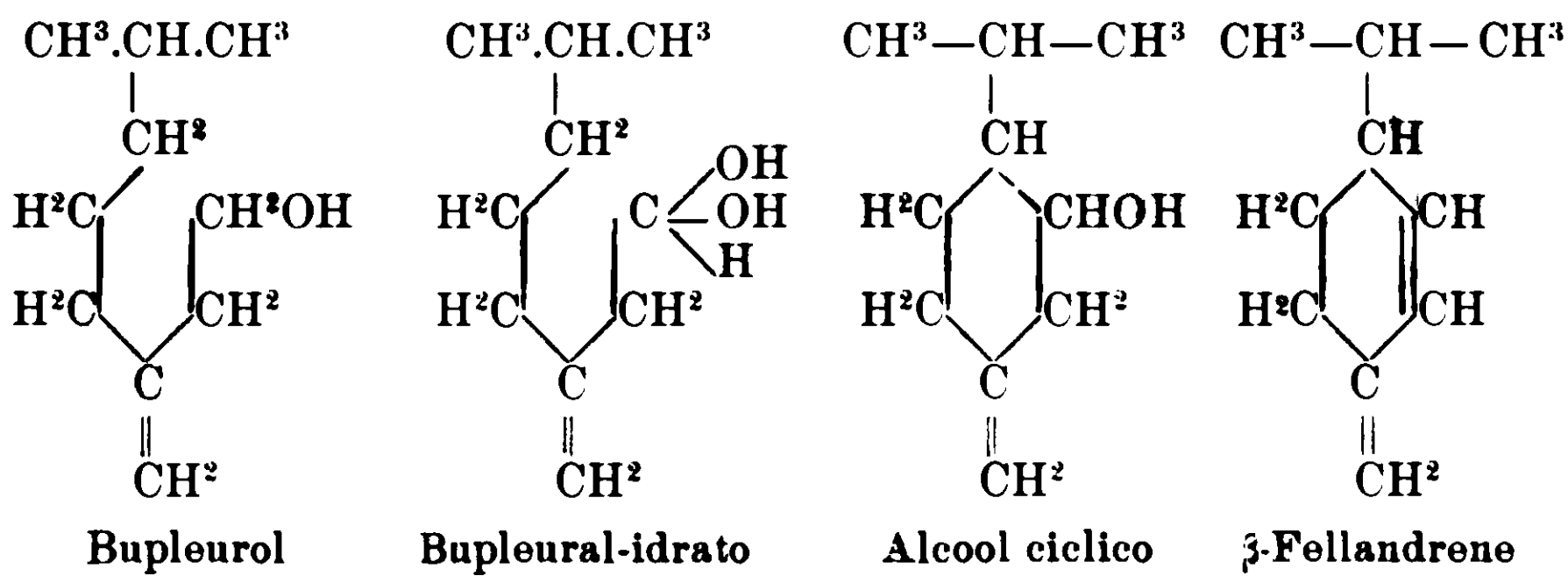
D' altra parte, data la grande analogia col Citronellol e poichè i composti olefinici aliciclici naturali a C^{10} hanno un identico scheletro di atomi di C, possiamo ammettere che il Bupleurol lo abbia identico ai suddetti alcooli

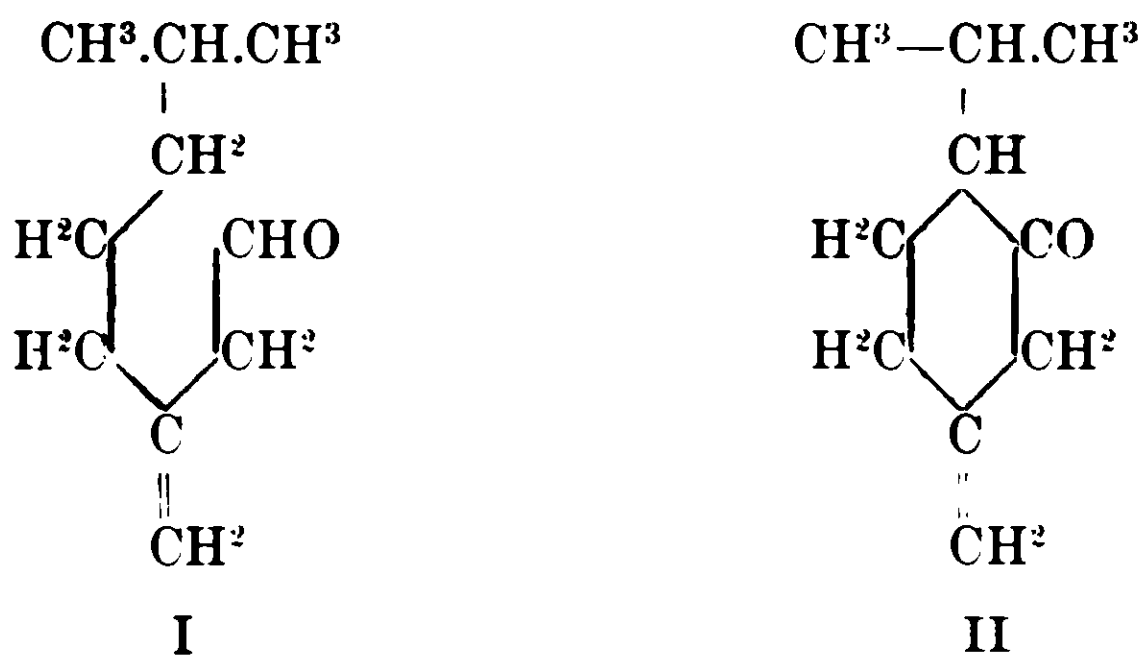
```
C
 \
  >C-C-C-C-C-C-C .
 /          |
C           C
```

Prendendo ora in considerazione solo le formole che portano ad un composto inattivo, senza atomi di C asimmetrico, ci troviamo in presenza delle tre seguenti:

```
   CH3.CH.CH3        CH3.CH.CH3        CH3.CH.CH3
        |                 |                 |
       CH2               CH2               CH2
        |                 |                 |
       CH2               CH2               CH2
        |                 |                 |
       CH2               CH                CH2
        |                 ‖                 |
   CH3—C             CH3—C            CH2=C
        ‖                 |                 |
       CH                CH2               CH2
        |                 |                 |
       CH2OH             CH2OH             CH2OH
        I                 II                III
```

Ora per il fatto che il β-Fellandrene è il Terpene principale della essenza ed ammettendo, come è naturale, che l' alcool sia il terpenogeno, la formola più probabile sarà la terza dalla quale esso deriva nel modo più semplice, mentre dalla prima deriverebbe l'α-Terpinene e dalla seconda l' α-Fellandrene. Infatti, ammettendo che il Terpene si formi dall' alcool per un processo di ossidazione, successiva chiusura ad anello e disidratazione, simile a quello che dal Citronellol conduce all' Isopulegol e da questo al Terpene (da cui l' α-Terpinene).

[1] Rend. Acc. Lincei, Vol. XXII. Serie 5, sem. 1, fasc. 1; G. Ch. It. Anno XLIII. pag. 153.

$CH^3-C=CH^2$	$CH^3-C=CH^2$	$CH^3-C=CH^2$	$CH^3-C=CH^2$
CH^2	CH^2 OH	CH	CH
H^2C CH^2OH	H^2C C—OH	H^2C CHOH	H^2C CH
	H		
H^2C CH^2	H^2C CH^2	H^2C CH^2	H^2C CH
CH	CH^2	CH	CH
CH^3	CH^3	CH^3	CH^3
Citronellol	**Citronellal-idrato**	**Isopulegol**	**Terpene**

in modo analogo si avrebbe il passaggio dal Bupleurol al β-Fellandrene

$CH^3.CH.CH^3$	$CH^3.CH.CH^3$	$CH^3-CH-CH^3$	$CH^3-CH-CH^3$
CH^2	CH^2 OH	CH	CH
H^2C CH^2OH	H^2C C—OH	H^2C CHOH	H^2C CH
	H		
H^2C CH^2	H^2C CH^2	H^2C CH^2	H^2C CH
C	C	C	C
‖	‖	‖	‖
CH^2	CH^2	CH^2	CH^2
Bupleurol	**Bupleural-idrato**	**Alcool ciclico**	**β-Fellandrene**

Da questa formola per il Bupleurol, ne deriverebbero le seguenti Δ^7-metil 1-isopropil-4-cicloexanol-3 e le I e II per i suoi prodotti di ossidazione (cioé per le aldeidi ed il chetone ciclico) come dal citronellolo derivano il citronellal e l' isopulegone.

$CH^3.CH.CH^3$	$CH^3-CH.CH^3$
CH^2	CH
H^2C CHO	H^2C CO
H^2C CH^2	H^2C CH^2
C	C
‖	‖
CH^2	CH^2
I	II

Dello studio dell' alcool e dei suoi derivati seguitiamo ad occuparci.

Cagliari — Istituto di Chimica generale della R. Università.

Ossidazione dell' ossichetoperinaftindenc
Nota III di G. ERRERA.

(*Giunta il 10 marzo 1913*)

Nella memoria di G. Errera e A. Cuffaro ([1]) furono descritti alcuni prodotti di ossidazione dell' ossichetoperinaftindene che ne derivano o per unione di due molecole, o in seguito a rottura dell' anello ossigenato. Nella presente riferisco intorno ad altri prodotti di ossidazione che risultano da una sola molecola della sostanza madre e nei quali l' anello rimane intatto. Come punto di partenza serve un composto ottenuto per azione della fenilidrazina sull' ossichetoperinaftindene e al quale ho già accennato nella mia prima nota ([2]).

Le condizioni migliori per la sua preparazione sono le seguenti. Grammi 5 di ossichetoperinaftindene ben polverizzato si sospendono in 75 cmc. di acido acetico, si aggiungono quindi 9 cmc. (10 grammi) di fenilidrazina e si riscalda subito a ricadere a fuoco diretto. Avviene tosto una reazione energica, l' ossichetoperinaftindene si discioglie rapidamente e prima ancora che esso sia completamente scomparso, il liquido entra in ebollizione e incomincia la separazione di una sostanza in foglioline color giallo d' oro bruno. Si toglie allora la fiamma e si lascia che si compia da sè la reazione, la cui durata è di pochi minuti e che pare vada tanto meglio quanto più energica. Si lascia in riposo per qualche ora e il contenuto della bevuta che, se l' operazione è riuscita, si è rappreso in una massa di foglioline cristalline, si getta sul filtro, e si lava alla pompa con alcool fino a che questo passi non più bruno, ma colorato in giallo chiaro. Nelle migliori condizioni da gr. 5 di ossichetoperinaftindene ho ottenuto gr. 3 di prodotto.

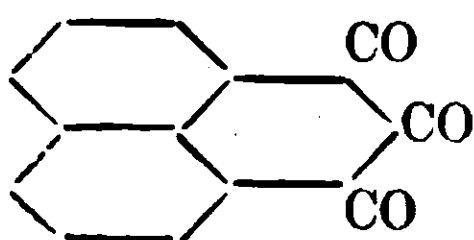
Sulla natura di esso nulla posso ancora dire di sicuro, poichè la sua scarsa solubilità nei solventi ordinari e la sua facile alterabilità ne rendono difficile la ulteriore purificazione, e per conseguenza non sono per ora riuscito ad avere analisi ben concordanti.

Esso è azotato e contiene più ossigeno della sostanza madre, ciò che dimostra che la fenilidrazina ha agito da ossidante; in qual

([1]) Gazz. Chim. ital. XLI, II, 807 (1911).
([2]) Gazz. Chim. ital. XLI. I. 190 (1911).

modo non è chiaro, poichè nei noti casi di ossidazione per opera della fenilidrazina si elimina idrogeno, non si fissa ossigeno. Riserbando ad una prossima nota lo studio di questo carpo, mi limito nella presente alla descrizione di alcuni prodotti che se ne ottengono per ulteriore ossidazione e la cui struttura si può considerare come chiarita.

Perinaftindantrione

CO
CO
CO

La sostanza di cui sopra, insolubile nell'acqua, si discioglie rapidamente a caldo nell'acqua di bromo; si aggiunge tanto di questa fino a che il colore della soluzione dapprima rosso si sia fatto giallo chiaro, si fa bollire per pochi istanti quanto basta a scacciare il lieve eccesso di bromo e si filtra a caldo da un po' di resina nera che si è separata. Per raffreddamento si depositano dei cristalli prismatici allungati, color giallo d'oro chiaro; il rendimento è buono perchè da 12 gr. della sostanza impiegata se ne ottengono 10. Il nuovo composto si discioglie in circa 50 parti d'acqua a caldo e 500 a freddo e si può ricristallizzare da questo solvente addizionato di poche goccie di acido acetico; se si adopera invece acqua pura e peggio se sono presenti anche minime quantità di basi, come può avvenire a contatto di vetro di cattiva qualità, il liquido si arrossa e se la ebollizione si prolunga si intorbida per la separazione di una sostanza rossa di cui dirò tra poco; si può però ripristinare la limpidità ed il colore giallo chiaro del liquido continuando a far bollire dopo aggiunte poche goccie di acqua di bromo. La stessa alterazione avviene, benchè più lentamente, anche in presenza di acido acetico, quindi nel cristallizzare non bisogna far bollire a lungo altrimenti i cristalli invece che gialli si depositano ranciati.

Benchè alla fiamma sul filo di rame appaia leggerissima la reazione degli alogeni, pure la analisi dimostra che non si tratta che di traccie di impurezze e che il nuovo composto non è bromurato. I cristalli vennero disseccati su acido solforico.

Da gr. 0.2183 di sostanza si ebbero gr. 0,0732 d'acqua e gr. 0,5491 di anidride carbonica.

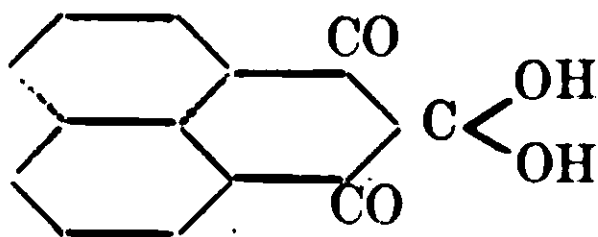
Da gr. 0,2346 di sostanza si ebbero gr. 0,0762 d'acqua e gr. 0,5852 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2321 di sostanza si ebbero gr. 0,0768 d'acqua e gr. 0,5838. di anidride carbonica.

Grammi 0,3351 di sostanza perdettero a 140° gr. 0,0266 d'acqua.
Grammi 0,3009 di sostanza perdettero a 125° gr. 0,0238 d'acqua.
E in cento parti:

	trovato					calcolato per $C_{13}H_8O_4$
	I	II	III	IV	V	
C	68,60	68,03	68,59			68,42
H	3,73	3,61	3,67			3,51
O	27,67	28,36	27,74			28,07
H_2O				7,93	7,94	7,89

Dalla analisi risulta che la sostanza è l'idrato del perinaftindantrione la cui costituzione è analoga a quella degli idrati del trichetoidrindene [1], dell'allossano, dell'acido mesossalico, cioè:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

L'idrato è stabile a 100°, si decompone lentamente verso i 110°, più rapidamente a temperatura più alta perdendo acqua e trasformandosi nel trichetone anidro di color rosso mattone. Lo stesso cambiamento di colore è presentato dal trichetoidrindene. Il trichetone anidro esposto all'aria umida riassorbe lentamente l'acqua, si discioglie poco nella benzina, meglio nello xilene dando a caldo delle soluzioni rossastre che per raffreddamento lasciano depositare il composto in cristallini rossi. Il trichetone anidro fonde verso 273° decomponendosi.

L'idrato si discioglie facilmente nell'acido acetico e la soluzione rossastra a caldo impallidisce per raffreddamento assumendo il color giallo chiaro dell'idrato; il fenomeno non può essere dovuto che alla dissociazione. L'idrato si discioglie a freddo in una soluzione concentrata di carbonato sodico molto meglio che nell'acqua; dal liquido colorato in giallo chiaro si deposita dopo pochi istanti una polvere

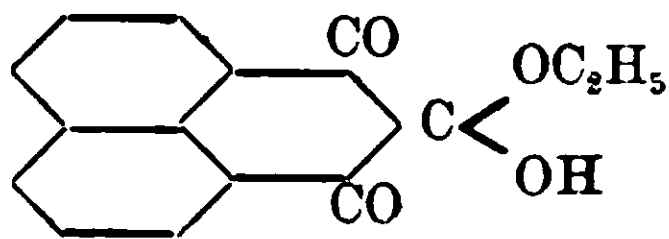
(1) Ruhemann, Journ. of the chem. Soc. XCVII, 1446 (1911).

bianca cristallina [1] che non ho analizzata e dalla quale gli acidi rimettono in libertà il chetone. Le soluzioni nei carbonati e negli idrati alcalini assumono poco a poco un colore violaceo e per acidificazione non si ottiene più il chetone puro ma mescolato alla stessa sostanza rossa che si forma in seno all'acqua pura.

Le soluzioni acquose del trichetone tingono la carta in azzurro persistente e la pelle in verde azzurro che rapidamente sbiadisce.

L'idrato del trichetone si discioglie a caldo in una soluzione concentrata di bisolfito sodico e per raffreddamento si depositano foglioline del composto di addizione facilmente solubile nell'acqua, poco nell'acqua carica di bisolfito; si può cristallizzare dall'alcool acquoso ma non fu analizzato. La soluzione acquosa fattta bollire poco a poco si colora e si intorbida per la separazione della sostanza rossa. La idrossilamina e la fenilidrazina non danno col trichetone la ossima e l'idrazone, ma lo riducono.

Tanto il trichetone anidro che l'idrato si disciolgono facilmente a caldo nell'alcool dando un liquido poco colorato che per raffreddamento lascia depositare grosse lamine tricline gialliccie dell'alcoolato.

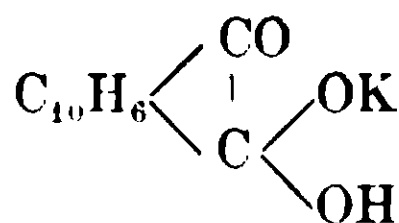
$$\begin{matrix} CO \\ \\ CO \end{matrix} > C < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \end{matrix}$$

La sostanza disseccata su acido solforico diede all'analisi i risultati seguenti:

Da gr. 0,2230 di sostanza si ebbero gr. 0,0942 d'acqua e gr. 0,5731 di anidride carbonica.

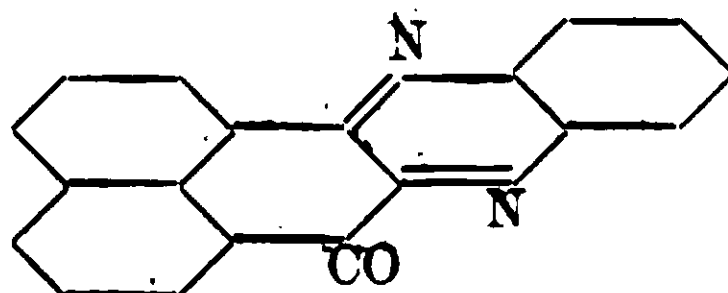
Da gr. 0,2186 di sostanza si ebbero gr. 0,0929 d'acqua e gr. 0,5605 di anidride carbonica.

Gr, 0,3031 di sostanza perdettero a 140° gr. 0,0541 di peso e il residuo diede alla combustione gr. 0,0655 d'acqua e gr. 0,6752 di anidride carbonica.

[1] Graebe e Gfeller (Annalen, *276*,7-1893) ammettono che nella soluzione potassica dell'aconaftenchinone esista il sale

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} CO \\ | \\ C \end{matrix} < \begin{matrix} OK \\ OH \end{matrix}$$

E in cento parti:

	Trovato			Calcolato per	
	I	II	III	$C_{15}H_{12}O_4$	$C_{13}H_6O_3$
C	70,09	69,93	73,98	70,31	74,29
H	4,69	4,72	2,92	4,69	2,86
O	25,22	25,35	23,10	25	22.86
C_2H_6O			17,85	17,97	

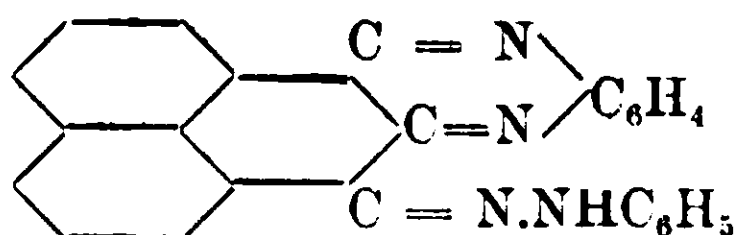
Fenazina

Il trichetone si combina assai facilmente colla ortotenilendiammina. Due parti dell'idrato vennero disciolte in alcool addizionato di poche goccie di acido acetico e al liquido caldo si aggiunse una parte (poco più di una molecola) di ortofenilendiammina. Immediatamente tutto si rapprese in una poltiglia di cristalli gialli che furono ricristallizzati prima dall'alcool poi dalla benzina. La fenazina è poco solubile nel primo solvente, meglio nel secondo e nell'acido acetico, si presenta in aghi leggieri color giallo d'oro che fondono a 255°-256° e il rendimento è teorico.

Da gr. 0,2199 di sostanza si ebbero gr. 0,0716 d'acqua e gr. 0,6503 di anidride carbonica.

Da gr. 0'2122 di sostanza si svilupparono cmc. 18,8 di azoto alla temperatura di 24° ed alla pressione ridotta a zero di 762 mm.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{10}N_2O$: C 80,85 ; H 3,55 ; N 9,93 ; O 5,67 .
Trovato : C 80,65 ; H 3,62 ; N 9,91 ; O 5,82 .

Idrazone

Fu preparato riscaldando a più riprese la fenazina con fenilidrazina in soluzione acetica; si separa durante la ebollizione una

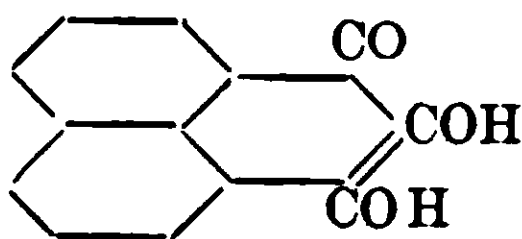
sostanza violacea che si filtra, e sul filtrato si ripete la operazione aggiungendo nuova fenilidrazina fino a che nulla più si precipiti. Il prodotto pochissimo solubile nell'acido acetico fu cristallizzato dal benzolo che lo discioglie pure poco; il rendimento è teorico. L'idrazone si presenta in laminette violacee che fondono verso 299° decomponendosi.

Da gr. 0,1698 di sostanza si svilupparono cmc. 21,6 di azoto alla temperatura di 15° ed alla pressione ridotta a zero di 758 mm.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{25}H_{16}N_4$: N 15,05. Trovato: N 14,78.

Diossichetoperinaftindene

CO
COH
COH

Nel descrivere il trichetone fu più volte accennato come in parecchie circostanze esso tenda a trasformarsi in una sostanza rossa la quale fu riconosciuta come un prodotto di riduzione. Che essa risulti per opera di riduttori come la fenilidrazina, l'idrossilamina, l'acido solforoso, l'idrogeno solforato è naturale, meno facile è comprendere come essa si formi per semplice ebollizione con acqua e su questo fenomeno di autoriduzione ritornerò più tardi.

Un buon metodo di preparazione consiste nel disciogliere in acqua calda l'idrato del trichetone e aggiungere la quantità necessaria di fenilidrazina in soluzione acetica; avviene immediatamente una reazione energica e tutto si rapprende in una poltiglia di cristalli rossi sottilissimi aghiformi. Il prodotto si purifica per cristallizzazione prima dallo xilene, poi dall'acido acetico.

La stessa sostanza si può ottenere direttamente dal prodotto primitivo della azione della fenilidrazina sull'ossichetoperinaftindene; perciò gr. 15 del detto composto ben triturato si fanno bollire a ricadere con 500 gr. di alcool ordinario addizionato di 50 gr. di acido solforico concentrato commerciale; esso si discioglie rapidamente e nel tempo stesso poco a poco si separa una sostanza bruna cristallina.

Si continua la ebollizione per circa sei ore, dopo raffreddamento si filtra e il liquido rosso arancio liberato per distillazione dalla maggior parte dell'alcool si precipita con acqua. La sostanza rossa

che cosi risulta si discioglie a leggiero calore nel carbonato sodico diluito per separarlo da piccole quantità della sostanza bruna insolubile nelle basi, avvertendo che la operazione si deve eseguire rapidamente poichè la soluzione violetta si va poco a poco alterando decolorandosi. Dal liquido si riprecipita la sostanza rossa il cui peso è di circa 6 gr., che si purifica cristallizzandola dallo xilene e dall'acido acetico, e che è identica a quella preparata riducendo il trichetone. Della sostanza bruna che pesa 9 gr. circa, per ora non mi occupo.

La analisi diede i risultati richiesti dal diossichetoperinaftindene.

Da gr. 0,2139 di sostanza si ebbero gr. 0,0741 d'acqua e gr. 0,5778 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2263 di sostanza si ebbero gr. 0,0787 d'acqua e gr. 0,6068 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2258 di sostanza si ebbero gr. 0,0811 d'acqua e gr. 0,6092 di anidride carbonica.

E in cento parti:

	Trovato			Calcolato per $C_{13}H_8O_3$
	I	II	III	
C	73,67	73,12	73,58	73,59
H	3,84	3,86	3,98	3,77
O	22,49	23,02	22,44	22,64

Il diossichetoperinaftindene cristallizza in aghi rossi setacei che fondono a 258°-259°, manifestando però prima segni di decomposizione, è quasi insolubile nell'acqua, solubile invece negli idrati e nei carbonati alcalini, si discioglie poco nella benzina e nell'alcool, meglio nello xilene e nell'acido acetico.

Sale monopotassico $C_{13}H_7O_3K + H_2O$. Se al diossiderivato sospeso in acqua si aggiunge goccia a goccia una soluzione di idrato potassico, esso si discioglie con colore rosso violetto intenso; se si continua ad aggiungere potassa si precipitano degli aghetti minuti poco solubili anche a caldo nel liquido fortemente alcalino, che si possono filtrare alla pompa, lavare con poca acqua ed abbondantemente con alcool, e che hanno il colore ed i riflessi dei cristalli di permanganato. Il sale disseccato su acido solforico contiene ancora una molecola d'acqua di cristallizzazione che perde poco al disopra

dei 100° senza cangiare di aspetto. Benchè formatosi in presenza di nn grande eccesso di base contiene un solo atomo di metallo.

Gr. 0,1251 del sale perdettero gr. 0,0089 d'acqua, e diedero per calcinazione con acido solforico gr. 0,0408 di solfato potassico.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_7O_3K + H_2O$: H_2O 6,72 ; K 14,55 .
Trovato : H_2O 7,11 ; K 14,62 .

Se alla soluzione del sale si aggiunge ancora idrato potassico il colore dal violetto passa all' azzurro d' indaco e il liquido contiene allora assai probabilmente il sale bimetallico che si separa talvolta in piccolissima quantità sotto forma di una polvere azzurra leggiera. Non l' ho analizzata ma raccoltala su filtro ho constatato che per trattamento con un acido ridà la sostanza rossa. Se agli idrati alcalini si sostituiscono i carbonati la soluzione assume il color rosso violetto, non l' azzurro nemmeno in presenza di un grande eccesso di reattivo, segno questo che non si forma il sale bimetallico.

I sali secchi sono stabili, in soluzione fortemente alcalina, invece, lentamente se a freddo, rapidamente se a caldo e meglio se vi si fa gorgogliare una corrente d' aria o di ossigeno, si ossidano. Il colore intenso del liquido finisce per dar luogo ad una tinta giallo chiara e per acidificazione risulta un abbondante precipitato quasi incolore che cristallizza dall' acido acetico in aghi giallastri. Questi ai caratteri ed all' analisi vennero riconosciuti come anidride naftalica.

Da gr. 0,2336 di sostanza si ebbero gr. 0,0690 d' acqua e gr. 0,6206 di anidride carbonica.

E in cento parti

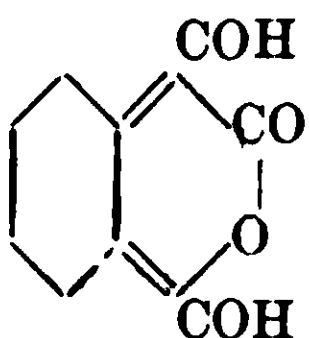
Calcolato per $C_{12}H_6O_3$: C 72,73 ; H 3,03 ; O 24,24
Trovato : C 72,45 ; H 3,28 ; O 24,27

In tali condizioni la ossidazione del diossichetoperinaftindene non può aver luogo che per assorbimento dell' ossigeno dell' aria, l' anello ossigenato si spezza e si elimina anidride carbonica. Per la sua tendenza ad ossidarsi il composto agisce da riduttore energico, riduce il liquido di Fehling e i sali di argento. Trattato invece con acqua di bromo a caldo si ossida senza spezzamento della molecola poichè si riottiene con molta facilità il trichetone.

La grande tendenza del diossichetoderivato ad ossidarsi sino

ad anidride naftalica, tendenza che è divisa anche dal trichetone spiega come questo per semplice ebollizione con acqua si riduca, almeno parzialmente, a diossichetoperinaftindene. Se infatti non v'ha presente altro ossigeno è una porzione stessa del trichetone che lo fornisce e per conseguenza si riduce; è in fin dei conti una reazione analoga a quel tipo di polimerizzazione per la quale le aldeidi danno eteri composti e che si può interpretare come la ossidazione di una molecola ad acido a spese della riduzione dell'altra ad alcool.

Nello stesso modo si può spiegare la colorazione azzurra che Ruhemann (1) osservò nel trattamento con potassa del trichetoidrindene e che egli attribuisce ad un composto ipotetico della formula.

COH
CO
O
COH

È molto più probabile che essa sia dovuta alla formazione transitoria dell' idrossidichetoidrindene

$C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle CHOH$ nella sua forma tautomera $C_6H_4 \langle {CO \atop COH} \rangle COH$

che dà appunto secondo lo stesso Ruhemaun (2) un sale azzurro.

Il diossichetoperinaftindene non reagisce nè colla fenilidrazina nè colla idrossilamina, come del resto risulta dal metodo di preparazione, non ho quindi potuto dimostrare direttamente la presenza del gruppo chetonico. È rimarchevole che tranne la fenazina, nella quale sola non esiste più il doppio legame uell' anello ossigenato, nessun altro corpo di questo gruppo mi ha dato con sicurezza le reazioni caratteristiche dei chetoni (confronta a questo riguardo anche una recente memoria di Cesaris) (3). Le danno invece i derivati corrispondenti dell' idriudeno nei quali anzichè la chetoenolica si ammette la forma tautomera chetonica.

Nella riduzione del trichetone non mi sono ancora imbattuto in

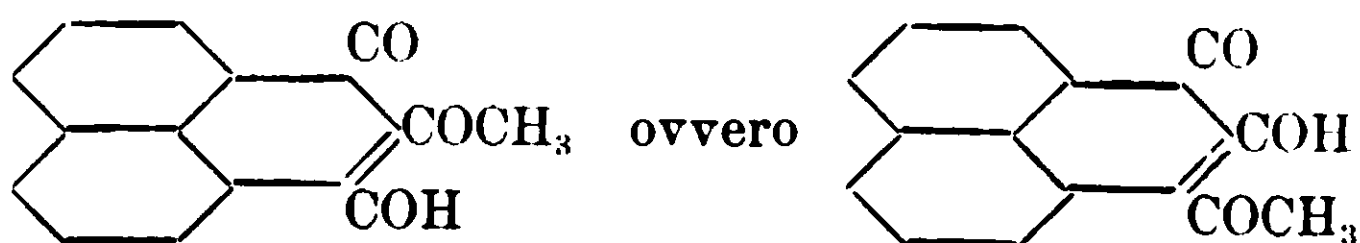
(1) Journal of the chem. Soc. XCVII, 2027 (1910).
(2) Journal of the chem. Soc. XCIX, 1309 (1911).
(3) Gazzetta Chim. Italiana XLII, II, 453 (1912).

un prodotto intermedio parallelo alla idrindantina che Ruhemann [1] ottenne per riduzione del trichetoidrindene, ed alla allossantina che è il primo prodotto di riduzione dell' allossana. Anzi mentre nel gruppo dell' idrindene è stabile la idrindantina e instabile l' idrossidichetoidrindene (diossichetoindene nella forma chetoenolica) in quello del perinaftindene avviene l' opposto. Non è però improbabile che appartenga a questa categoria di prodotti intermedii quello risultante dalla azione della fenilidrazina sull'ossichetoperinaftindene, e che deriva certamente da due molecole della sostanza madre.

In quanto ai sali anche Ruhemann ne ottiene due, l' uno violaceo che egli ritiene un sale della idrindantina, l' altro azzurro che ritiene sale dell' idrossichetoidrindene; in base però alle mie osservazioni sui composti naftindenici è possibile che ambedue siano sali dell' idrossidichetoidrindene che nella sua forma tautomera di diossichetoindene possiede due ossidrili.

Etere monometilico

CO
$>COCH_3$ ovvero
COH

CO
$>COH$
$COCH_3$

La eterificazione del diossichetoperinaftindene, come risulta del resto da uno dei suoi metodi di preparazione, non riesce col metodo di Fischer, bensì col solfato di metile in soluzione alcalina. Si polverizza perciò finamente il prodotto, lo si sospende in acqua e si va aggiungendo alternativamente idrato potassico e solfato di metile sbattendo fortemente. Dopo un po' di tempo il colore violetto della soluzione primitiva dà luogo ad un rosso ranciato, e durante la metilazione allorquando la reazione diventa acida tutto il liquido si riempie di aghetti o laminette giallo d'oro splendenti. Si interrompe a questo punto la operazione, si rende il liquido alcalino, si filtra per separare una sostanza insolubile che è l'etere neutro e si precipita con un acido. La sostanza gialla si può purificare o per cristallizzazione dall'acqua bollente nella quale però è poco solubile, o meglio sciogliendola in poco alcool caldo e aggiungendo acqua pure calda sino ad intorbidamento incipiente. Per raffreddamento tutto il liquido si

[1] Journal of the chem. Soc. XCIX, 792, 1306 (1911).

rapprende in una massa di squamette giallo d'oro che disseccate su acido solforico contengono ancora una molecola d'acqua:

Gr. 0,2559 di sostanza riscaldati gradatamente da 80° a 100° sino a peso costante perdettero gr. 0,0182 d'aqua;

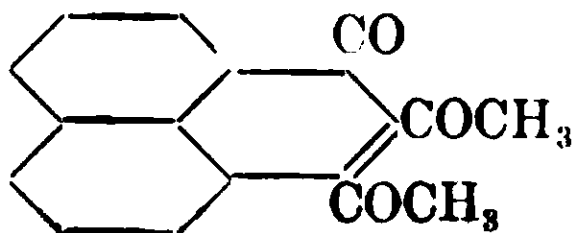
Gr. 0,2224 di sostanza diedero gr. 0,1016 d'acqua e gr. 0,5615 di anidride carbonica.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{10}O_3.H_2O$: C68,85; H4,92; O26,23, H_2O7,38
Trovato : C68,85; H5,07; O26,08; H_2O7,11

L'etere idrato si discioglie poco nell'acqua con colore giallo che diventa appena più carico per aggiunta di una base, facilmente invece nelle basi e nell'alcool con colore giallo ranciato. Fonde al disotto di 100° perdendo acqua e alla stessa temperatura risolidifica in una massa bruna fibroso-raggiata dell'etere anidro. Questo fonde male verso i 115° ma non diventa scorrevole che verso i 135°, si discioglie poco nell'etere di petrolio, meglio nella benzina e da essi si deposita in cristallini gialli mal sviluppati. Decolora immediatamente a freddo l'acqua di bromo.

Etere bimetilico.

CO
$COCH_3$
$COCH_3$

Se si insiste nella metilazione aumenta la quantità di sostanza insolubile nelle basi. L'etere neutro si purifica cristallizzandolo ripetutamente dall'etere di petrolio, e lo si ottiene sotto forma di aghi color giallo d'oro che fondono a 84°-85° sono insolubili nell'acqua, facilmente solubili nell'alcool e nel benzolo, difficilmente nell'etere di petrolio. Di esso oltre che l'analisi fu fatta una determinazione di ossimetili secondo Zeisel; nel palloncino rimane in quantità teorica il diossichetoperinaftindene.

Da gr. 0,2302 di sostanza risultarono gr. 0,1001 d'acqua e grammi 0,6316 di anidride carbonica.

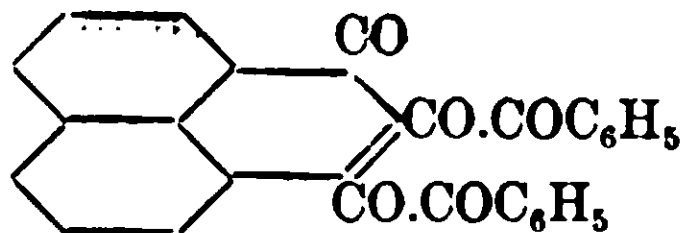
Da gr. 0,2498 di sostanza risultarono gr. 0,4744 di ioduro di argento.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{15}H_{12}O_3$: C75 ; H5 ; O20 ; $OCH_3$25,83

Trovato: C74,83 ; H4,83 ; O20,34 ; $OCH_3$25,07

Dibenzoilderivato.

$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO.COC_6H_5 \\ CO.COC_6H_5 \end{matrix} \right.$$

Il diossichetoperinaftindene si fa bollire per pochi istanti con un grande eccesso di cloruro di benzoile, la soluzione avviene subito ed è accompagnata da sviluppo di acido cloridrico. Si getta in acqua il liquido bruno, si fa bollire con potassa diluita che si colora appena in rosa, e la sostanza indisciolta si cristallizza dall'acido acetico; il rendimento è teorico. Il dibenzoilderivato cristallizza in prismi giallo verdastri che fondono a 217°-218°, è pochissimo solubile nell'alcool, un po' di più nella benzina, meglio nello xilene e nell'acido acetico.

Da gr. 0.2188 di sostanza si ebbero gr. 0,0796 d'acqua e grammi 0,6176 di anidride carbonica.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{27}H_{16}O_5$: C77,14 ; H3,81 ; O19,05

Trovato: C76,98 ; H4,04 ; O18,98.

Palermo. Istituto chimico della R. Università, marzo 1913.

Equilibri nei sistemi quaternari
IX. Sistemi quaternari con cristalli misti ternari con lacuna di miscibilità.

Nota di N. PARRAVANO

Analogamente a quel che ho fatto per i sistemi quaternari con cristalli misti binari con lacuna di miscibilità [1], neppure qui tratterò di tutti i casi possibili; ma solo mi limiterò ad accennare a qualcuno dei tipi principali per mostrare quali sono gli elementi nuovi che occorre introdurre nella discussione per stabilire i fenomeni che si verificano quando tra i solidi di possibile esistenza vi sono cristalli misti ternari.

Incominciamo con lo studiare il caso più semplice che si possa presentare. Supponiamo cioè che i sei sistemi binari componenti presentino tutti un eutettico, e che solo nei sistemi AB e AD si abbia

[1] Gazz. Chim. it., 43, I, 469 (1913).

verso A una parziale miscibilità allo stato solido di B e di D in A (fig. 1).

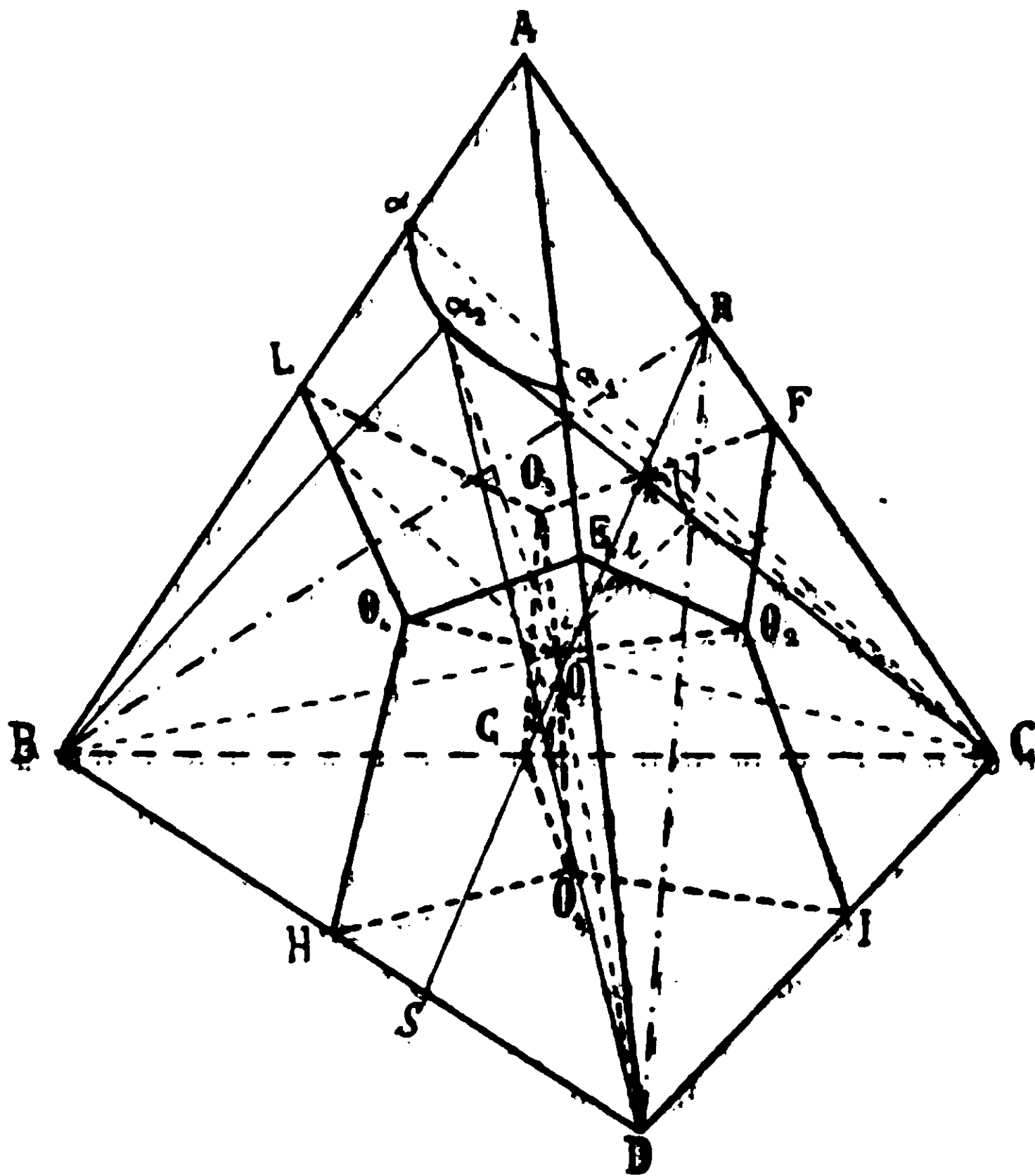



Fig. 1.

Siano α e α_1 i cristalli misti binari saturi rispettivamente di B e di D: allora, se A può sciogliere allo stato solido sia B che D, si avrà nel sistema ternario una zona $A\alpha\alpha_2\alpha_1$ in cui i tre componenti sono completamente miscibili fra loro allo stato solido. Questa zona è limitata verso l'interno del triangolo da una curva la quale dà le composizioni dei cristalli misti ternari saturi. In O_4, sempre nel sistema ABD, sono in equilibrio B, D e il cristallo misto saturo ternario α_2. I miscugli ternari interni al triangolo α_2BD durante la solidificazione arrivano in O_4 e qui finiscono di solidificare; quelli esterni al detto triangolo, ma non compresi nella zona di miscibilità completa $A\alpha\alpha_2\alpha_1$, arrivano sulle curve univarianti LO_4 od EO_4 ma non in O_4; ed infine quelli della zona di miscibilità completa non hanno separazione secondaria sulle curve univarianti.

Vediamo ora quel che succede dei miscugli quaternari. Supporrò,

al solito, che la solidificazione si compia attraverso a successivi stati di equilibrio, e che le corrispondenze solido-liquido esistenti nel sistema ternario ABD rimangano inalterate per aggiunta di C.

Circa la separazione primaria non c'è nulla da aggiungere a quei che già conosciamo: i miscugli che danno B, C e D percorrono cammini dati da rette uscenti rispettivamente da B, C, D, ed i miscugli che danno cristalli misti ternari α percorrono cammini che sono curve nello spazio le quali si possono tracciare secondo le norme da me indicate nella nota VII (1).

Non così è per la separazione secondaria. Esaminiamo perciò partitamente le diverse separazioni secondarie che si possono avere.

Separazione secondaria di αB la presentano miscugli che separano primariamente B e miscugli che separano primariamente α. Quelli che separano primariamente B sono contenuti tra le falde coniche con vertice in B e direttrici O_4O e O_3O e la superficie LO_4OO_3. Per delimitare il campo dello spazio di separazione primaria di α in cui sono contenuti i miscugli che danno separazione secondaria di $\alpha+B$ occorre premettere alcune considerazioni.

Nel sistema ternario ABC sono i miscugli del campo αO_3L, e nel sistema ABD i miscugli del campo $\alpha\alpha_2O_4L$ che danno separazione secondaria di αB. Ora, sulla O_3O la composizione del cristallo misto ternario saturo in equilibrio con C e B varia da α ad α_2, e sulla O_4O il cristallo misto ternario in equilibrio con B e D è sempre α_3; perciò i miscugli che danno αB debbono essere compresi tra la superficie rigata $\alpha\alpha_2$ — O_3O e la falda conica α_2O_4O.

Infatti i miscugli che arrivano direttamente sulla O_3O senza dare separazione secondaria di αB, nell'istante in cui giungono su questa curva univariante sono costituiti di un liquido dato da un punto della O_3O, e di un solido rappresentato da un punto della $\alpha\alpha_2$: e siccome deve sempre valere che il punto rappresentante la composizione del miscuglio originario sia sopra una stessa retta con quelli che rappresentano il solido ed il liquido in equilibrio, ne deriva che sono precisamente miscugli che stanno su punti di una stessa generatrice della nostra superficie rigata i quali iniziano la separazione terziaria immediatamente dopo la primaria portando il liquido ad assumere sempre la composizione data dal punto della O_3O su cui si appoggia la generatrice stessa.

(1) Gazz. Chim. it., *43*, I, **454** (1913).

Questo per i miscugli che stanno sulla superficie rigata.

Per quelli interni allo spazio racchiuso dalla superficie rigata e dalla falda conica $\alpha_2 O_4 O$ è evidente che essi arrivano tutti sulla LO_4OO_3 dove separano αB.

Lo spazio di separazione secondaria di αB e la superficie rigata $\alpha\alpha_2$-O_3O sono indicati in fig. 2.

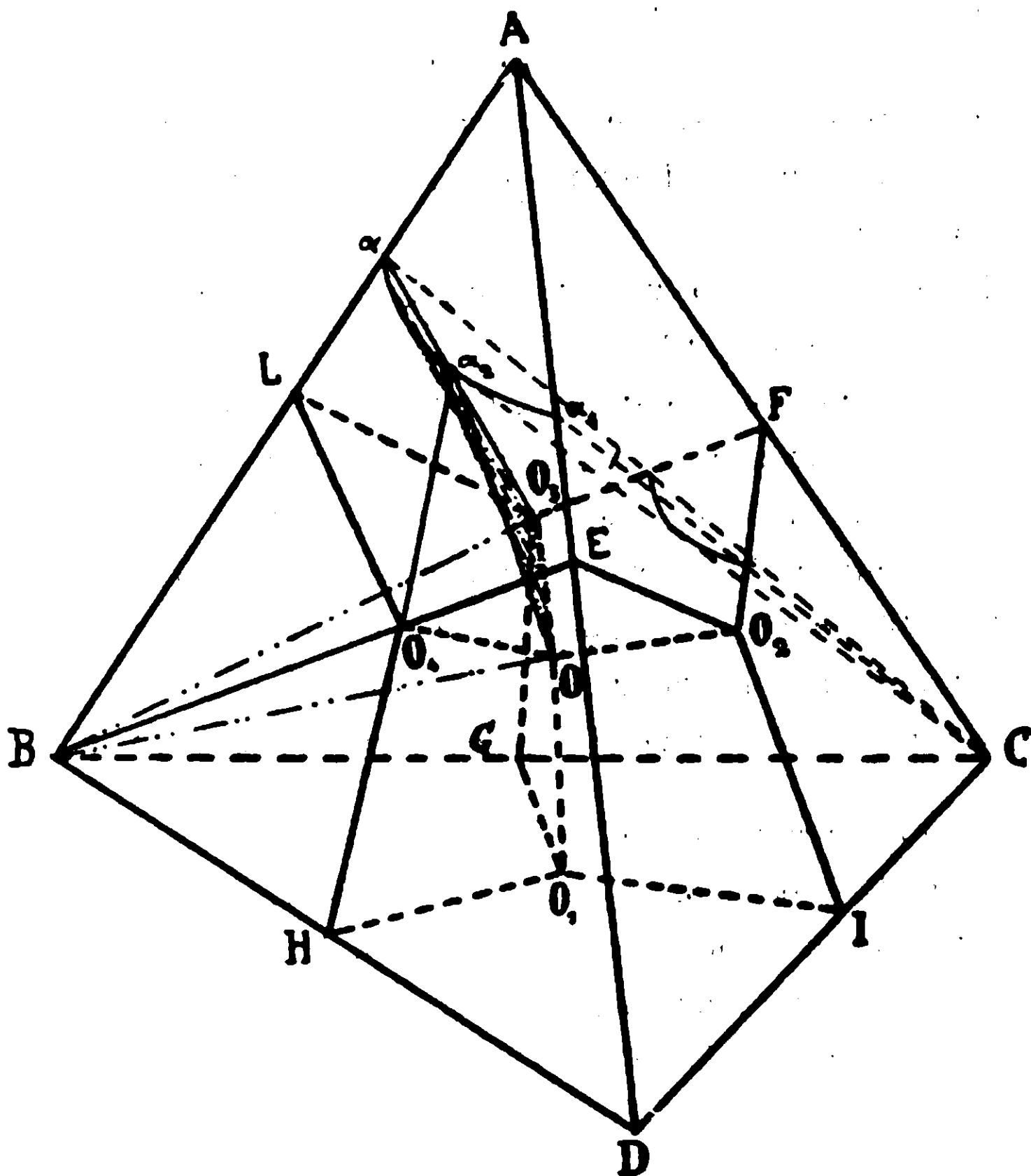



Fig. 2

Separazione secondaria di αD la presentano parimente miscugli che separano primariamente D e miscugli che separano primariamente α. I primi, al solito, sono contenuti nello spazio DO_4OO_2, i secondi — analogamente a quel che ho detto or ora — sono contenuti nello spazio compreso tra EO_4OO_2, α_2O_4O e la superficie rigata $\alpha_2\alpha_1$ — OO_2.

Con caratteristiche nuove si presenta la separazione secondaria di αC. Qui bisogna fare la distinzione tra separazione secondaria e separazione di due solidi. Separazione dei due solidi αC la presentano tutti i miscugli dello spazio $CA\alpha\alpha_1\alpha_2C$. Questo spazio è limitato

inferiormente dalla falda conica che ha per vertice C e per direttrice la $\alpha\alpha_2\alpha_1$: su di essa sono contenuti tutti i miscugli quaternari nei quali il rapporto tra A,B,D è lo stesso che nei cristalli misti ternari saturi della serie α. I miscugli compresi nello spazio indicato non contengono B e D a sufficienza per saturare tutto l'A, e perciò, a solidificazione compiuta, essi risultano costituiti solo di cristalli misti ternari α non saturi e C. Essi quindi separano primariamente o α o C, arrivano sulla superficie di separazione di αC, e muovendosi su di questa finiscono di solidificare, dopo aver percorso cammini che si possono tracciare quando si conoscano le corrispondenze liquido-solido nel sistema ternario [1].

I miscugli di questo spazio presentano perciò separazione dei due solidi α e C sulla O_3OO_2F.

Invece separazione secondaria degli stessi due solidi la presentano i miscugli che separano primariamente C e sono contenuti nello spazio CO_2OO_3 al di fuori dello spazio racchiuso nella falda conica $C\alpha\alpha_2\alpha_1$, ed i miscugli che separano primariamente α e sono compresi tra la stessa falda conica e la superficie rigata $\alpha\alpha_2\alpha_1$—O_3OO_2.

Le separazioni secondarie di BD, BC, DC non presentano nessuna caratteristica differente da quelle che già conosciamo.

Passiamo ora a vedere come si compie la separazione terziaria.

I solidi che coesistono in O sono: α_2,B,C,D. Le piramidi di separazione terziaria sono perciò: α_2BDO di separazione terziaria di α_2,B,D ; α_2DCO di separazione terziaria di α_2,D,C ; α_2BCO di separazione terziaria di α_2,B,C, e BCDO di separazione terziaria di B,D,C.

Queste quattro piramidi formano nell'insieme il solido α_2BCD che comprende tutti i miscugli che terminano di solidificare in O separando tutti e quattro i componenti.

I miscugli che sono al di fuori di questo solido, e al di fuori dello spazio limitato dalla falda conica, sono compresi in due spazi: l'uno $B\alpha\alpha_2CB$, e l'altro $D\alpha_1\alpha_2CD$. I primi, dopo la separazione secondaria di αB, αC o BD, arrivano sulla O_3O e lungo questa finiscono di solidificare separando α,B,C senza arrivare in O; i secondi, dopo la separazione secondaria di αD,αC, o DC, arrivano sulla O_2O e lungo questa finiscono di solidificare separando α,D,C senza arrivare in O.

A mostrare come si possa anche qui arrivare a stabilire il dia-

[1] Gazz. chim. it. *43*, I, **465** (1913).

gramma di stato di un sistema quaternario di questo tipo, credo opportuno accennare alle proprietà che hanno i miscugli quaternari contenuti in sezioni piane del tetraedro passanti per uno spigolo.

In fig. 3 è riportato lo schema di una sezione piana BDR (fig. 1), la quale passa per uno spigolo BD, e taglia lo spigolo opposto in R.

Fig. 3

Pm è l'intersezione del piano sezione con la superficie LO_4OO_3, mH con la superficie HO_4OO_1, mQ con la superficie EO_4OO_2; mO', è l'intersezione con la falda conica αO_4O, e sO', rO' sono le intersezioni con le superficie rigate $\alpha\alpha_2 - O_3O$ e $\alpha_2\alpha_1 - OO_2$; $\alpha'\alpha'_2\alpha'_1$ è l'intersezione con la falda conica $C\alpha_1\alpha_2\alpha$; α'_2B e $\alpha_2'D$ sono le intersezioni con le faccie α_2BC e α_2DC del solido α_2BDC.

Per comprendere il comportamento dei miscugli di questo piano sezione basterà indicare il comportamento di una serie di miscugli quaternari che si trovano sulla sezione retta SR.

Il diagramma di questa sezione retta è riportato in fig. 4. Essa attraversa due spazi di separazione primaria, quello di D e quello di α: il miscuglio i, intersezione con la superficie di separazione secondaria di $\alpha + D$, inizia la solidificazione separando i due solidi α e D; perciò le temperature iniziali di congelamento di tutti i miscugli tra S ed R si trovano su due rami di curva, S'_1i', R'_1i', i quali si incontrano in i'.

f è l'intersezione con la falda conica DO_4O: f perciò segna il

limite, a partire da S, dei miscugli che separano secondariamente D+B. La separazione secondaria in questi miscugli si inizia a temperature sempre più basse e che variano dall'eutettico binario **H** alla temperatura di inizio di separazione terziaria corrispondente alla

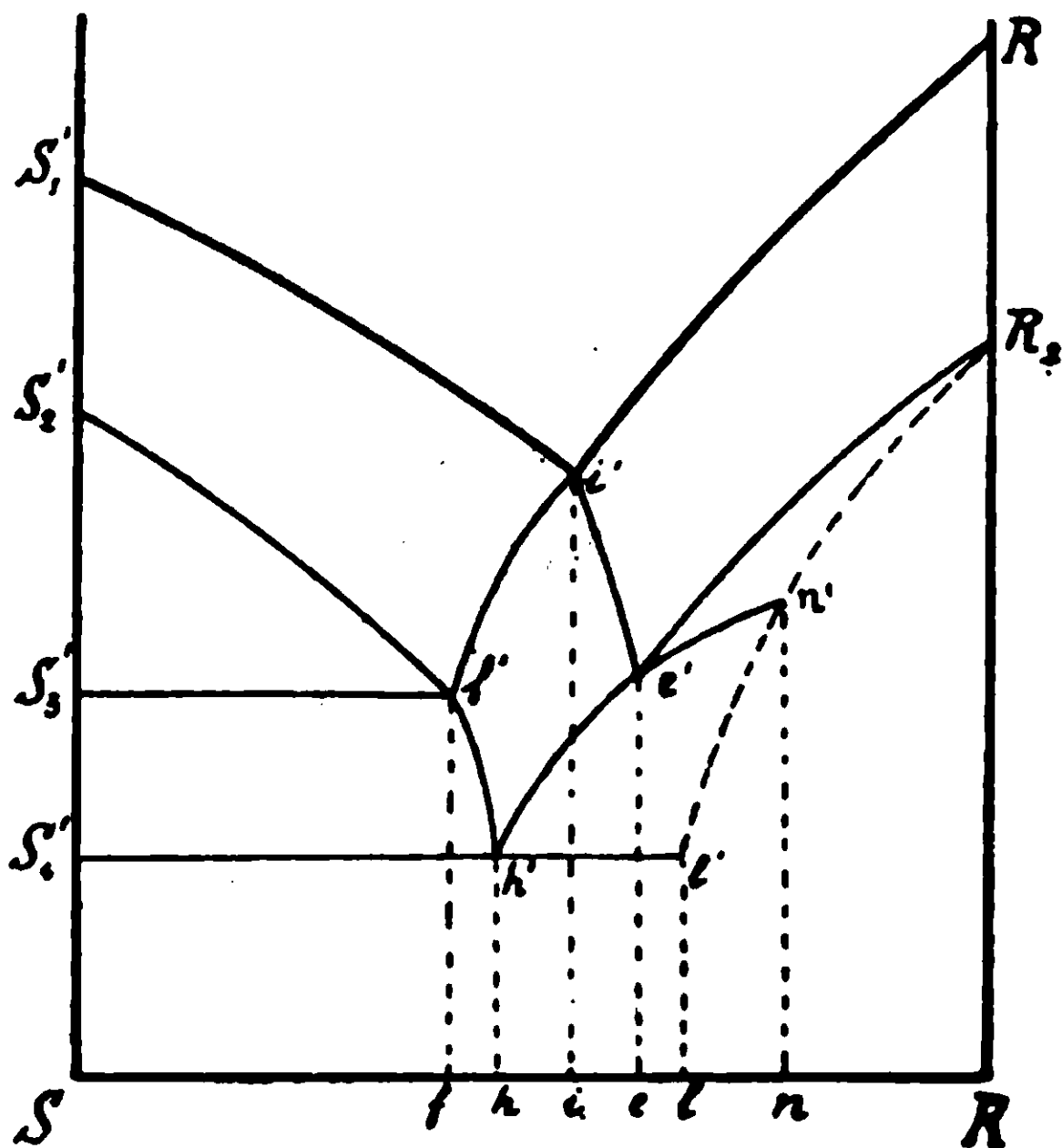



Fig. 4

proiezione di f da D sopra la O_4O. Queste temperature sono perciò quelle indicate dalla S'_2f' in fig. 4.

Da f ad i i miscugli separano secondariamente α+D, ed i liquidi dai quali si inizia la separazione secondaria variano di composizione sulla O_4OO_2E dalla detta proiezione di f ad i: in essi perciò va crescendo la percentuale complessiva di A+D, e quindi la temperatura iniziale di separazione secondaria, finchè in i la temperatura iniziale di solidificazione è quella di inizio di separazione di due solidi. Perciò le temperature iniziali di separazione secondaria si trovano qui fra f' ed i'.

Da i ad e si ha pure separazione di α + D; ma qui le temperature iniziali si abbassano, perchè i liquidi da cui questa separazione si inizia variano di composizione sulla superficie secondaria da i al piede, sulla O_2O, di quella generatrice della superficie rigata $\alpha_1\alpha_2 - O_2O$ la quale passa per e.

Da e ad R, dopo la separazione primaria di α, si depositano $\alpha+C$; i miscugli perciò arrivano tutti sulla superficie FO_3OO_2 e precisamente su punti di questa nei quali la percentuale complessiva va successivamente crescendo, e perciò le temperature iniziali di separazione secondaria vanno crescendo fino a quella dell'eutettico binario F, da e' a R'_2.

I miscugli da S ad f presentano tutti la separazione terziaria di ABD alla stessa temperatura, perchè essi portano tutti nello stesso punto della O_4O la composizione del loro liquido quando da essi si inizia la separazione terziaria. I miscugli invece da f ad h — dove h è l'intersezione della retta sezione con la faccia α_2OD della piramide α_2BDO di separazione terziaria di α_2+B+D — presentano la separazione terziaria a temperature che si vanno successivamente abbassando fino a quella dell'eutettico quaternario O.

I miscugli da h ad n sono contenuti tutti nella piramide α_2DCO di separazione terziaria di $\alpha+C+D$, e nello spazio $\alpha_2\alpha_1DC$ dove i miscugli compresivi dànno pure separazione dei tre solidi α, D, C sebbene non arrivino in O. Essi perciò arrivano tutti sulla O_2O ed in punti di questa che vanno salendo da O: h'e'n' (fig. 4) rappresenta quindi il ramo di curva su cui si trovano le temperature a cui incomincia il deposito di tre solidi in questi miscugli.

I miscugli da S ad l sono tutti contenuti nel solido α_2BCD e perciò terminano di solidificare in O; i miscugli da l ad n invece completano la solidificazione separando $\alpha + D + C$ sulla O_2O a temperature sempre più basse (la tratteggiata l'n'); ed infine i miscugli tra n ed R (dove n è l'intersezione con la falda conica $C\alpha\alpha_2\alpha_1$) finiscono di solidificare separando due solidi, $\alpha + C$, a temperature che vanno salendo da n' a R'_2.

Si comprende ora come, a mezzo di sezioni rette del tipo SR, si possa stabilire il diagramma della sezione piana BDR del tetraedro, e come, conoscendo un numero sufficiente di queste sezioni piane, si possa risalire al diagramma del sistema quaternario.

***

Vediamo ora quali complicazioni si presentano se nel sistema quaternario si ammette la possibilità di esistenza di più di una specie di cristalli misti ternari.

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XLIII - VOLUME XLIII - 1913
PARTE SECONDA

ROMA
PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA
Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XLIII

PARTE SECONDA

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 15 luglio 1913)

Marino L. e **Gigli U.** — Ricerche sulla preparazione tecnica della barite. IV. Sulla preparazione della barite per elettrolisi delle soluzioni acquose di solfuro di bario pag. 1

azzucchelli A., Ranucci C. e **Sabatini A.** — Sul potere rotatorio di alcuni complessi organici dell'acido molibdico . . . . » 26

Ciusa R. e **Scagliarini G.** — Ricerche sulla stricnina e brucina . . . . » 59

Terni A. — Osservazioni sulla ricerca qualitativa del cromo . . . . » 63

Francesconi L. e **Sernagiotto E.** — Nota III. — Il Critmene. Sua formola di costituzione . . . . . » 66

Cavazzi. — Osservazioni e proposte intorno ai saggi chimici del gesso . . . . » 71

Ciusa R. e **Terni A** — Su una reazione dello iodioione . . . . » 86

Ciusa R. e **Vecchiotti L.** — Sui prodotti d'addizione dei derivati del trinitrobenzolo con alcune sostanze aromatiche azotate . . . . » 91

FASCICOLO II.

(Pubblicato il 20 agosto 1913).

Porlezza C. e **Norzi G.** — Contributo alla conoscenza del secondo spettro dell'idrogeno . . . . . . pag. 97

Porlezza C. — Contributo alla conoscenza del secondo spettro dell'idrogeno. Nota II. . . . . » 109

Porlezza C. e **Norzi G.** — Nuovi studi sui gas dei soffioni boraciferi di Larderello . . . . » 118

Porlezza C. — Contributo alla conoscenza dello spettro a bande del tetrafluoruro di silicio . . . . . » 124

Ponzio G. e **Gastaldi G.** — Sulla diaminotetrazina simmetrica. Nota I . . . . pag. 129
Traetta-Mosca F. — Sull'autolisi e sulla presenza di fermenti proteolitici nel cervello di vitella. . . » 138
Traetta-Mosca F. — Sui gas che si sviluppano durante l'autolisi di alcuni organi e tessuti. . . . » 144
Charrier G. e **Ferreri G.** — Sul meccanismo di formazione e di scissione degli ossiazocomposti . . » 148
Ageno F. e **Valla Elena.** — Sulle combinazioni fra acido borico e mannite . . . . » 163
Oddo B. — Su alcuni derivati azoici della fenolftaleina e sulla costituzione dei suoi sali. Nota II sulle ftaleine » 175
Oddo B. — Sintesi dei prodotti N- o C sostituiti dello scatolo e del metilchetolo. Nota V nel gruppo dell' indolo » 190
Charrier G. e **Ferreri G.** — Nota III. – Eterificazione di o-ossiazocomposti . . . . » 211
Charrier G. e **Ferreri G.** — Nota IV. — Eterificazione di o-ossiazocomposti . . . . » 227

FASCICOLO III.

(Pubblicato il 23 settembre 1913).

Paternò E. Salimei G. — Studi sulle soluzioni colloidi. II. Sistema acido tannico, acqua, acido acetico . pag. 245
Oddo B. — Ricerche con la fenilidrazina. Nota I. La fenilidrazina anidra come solvente crioscopico . . » 263
Oddo B. — Ricerche con la fenilidrazina. Nota II. Sistema fenilidrazina ed acqua e costante crioscopica della fenilidrazina idrata . . . . » 274
Nasini R. e **Bresciani U.** — La materia allo stato sovraffuso e discontinuità in alcune sue proprietà fisiche in vicinanza del punto di fusione. . . . . . » 281
Oddo B. — Ricerche con la fenilidrazina. Nota III. Velocità di reazione delle aldeidi e chetoni con la fenilidrazina » 354
Bachilli D. — I cementi ottenuti dai calcari di Pontecentesimo . . . . » 392

FASCICOLO IV.

(Pubblicato il 30 ottobre 1913).

De Cesaris P. — Le leghe ternarie di Nichel-Rame-Argento . . . . pag. 365
Calcagni G. e **Marotta D.** — Solfati anidri. $CoSO_4$ con Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 . . . . » 380
Chiaraviglio D. e **Corbino O. M.** — Sulla tensione di vapore della nitroglicerina a temperatura ordinaria . » 390
Zuccàri G. — Sulla presenza dell'arsenico come elemento normale nelle terre. . . . . » 398

Mazzucchelli A. — Sul concetto di pressione osmotica e sua applicazione alle soluzioni colloidi . . . pag. 404
Mazzucchelli A. — Le due radici dell'equazione di Ostwald . . . . » 423
Traetta-Mosca F. — Il levulosio nelle foglie di tabacco Kentucky coltivato in Italia . . . . . . » 428
Traetta-Mosca F. — I fermenti nelle piante di tabacco Kentucky coltivato in Italia . . . . . . » 431
Traetta-Mosca F. — Il titanio ed i metalli rari nelle ceneri delle foglie di tabacco Kentucky coltivato in Italia » 437
Traetta-Mosca F. — Alcune ricerche sull'estratto etereo delle foglie di tabacco Kentucky coltivato in Italia » 440
Traetta-Mosca F. — Proteolisi dei germogli di tabacco Kentucky . . . . » 4
Scagliarini G. — Su alcuni nitriti instabili fissati a mezzo di basi organiche. Nota I. . . . . . . » 452
Scagliarini G. — Su alcuni nitriti instabili fissati a mezzo di basi organiche. Nota II . . . . . . » 457
Scagliarini O. — Su alcuni nitriti instabili fissati a mezzo di basi organiche. Nota III . . . . . . » 461
Oliveri-Mandalà E. Passalacqua T. — Bis-tetrazolo e derivati isomeri del tetrazolo. . . . . . » 465
Spallino R. — Sulla presenza del bario e dell'arsenico nei tabacchi lavorati italiani. . . . . . . » 475
Spallino R. — Il dosaggio della nicotina sotto forma di silicotungstato . . . . » 482
Oliveri-Mandalà E. — Sulle costanti idrolitiche di alcuni derivati del tetrazolo. . . . . » 487
Spallino R. — Nuovo metodo di dosaggio della nicotina in presenza di ammoniaca . . . . » 493

FASCICOLO V.

(Pubblicato il 18 novembre 1913).

Paternò E. — Documenti per la storia della stereoisomeria . . . . pag. 501
Oddo B. e Mameli R. — Sull'alchilizzazione dei pirroli: I Sintesi diretta degli omopirroli. Nota X nel gruppo del pirrolo . . . . » 504
Rimini E. e Iona T. — Azione degli alogeni sull'artemisina . . . . » 518
Rimini E. — Nuove ricerche sul Santenone Nota I. . » 522
Rimini E. e Iona T. — Nuovi derivati dell'artemisina e delle santonina. Nota I . . . . » 531
Graziani F. — Influenza degli alogeni sulla fototropia degli idrazoni . . . . » 536
Rolla R. — Sul calcolo del calore molecolare dei solfuri metallici e del potenziale elettrochimico del solfo. » 545
Mieli A. — Sul risveglio del metodo e della pratica sperimentale e sull'opera di Vannoccio Biringuccio . » 555

Charrier G. e **Pellegrini G.** — Saponificazione di eteri di ossiazocomposti . . . . , ... pag. 563
Passalacqua T. — Eto-simetilenmalonitrile e suoi derivati . . . . » 566
Bellucci I. e **Corelli R.** — Composti del nichel monovalente. . . . . » 569
Mameli E. e **Mannessier A** — Sul polimorfismo. Nota III » 586
DeCesaris P. — Le leghe ternarie di nichel-oro-argento . » 609
Pieroni A. e **Tonloli E.** — Sul meccanismo di reazione nella formazione del iodoformio . . . . . » 620
Errera G. e **Sorgès F.** — Derivati del perinaftindantrione. Nota IV. . . . . » 625
Calderaro E. — Derivati dell'ossichetoperinaftindene » 632

FASCICOLO VI.

(Pubblicato il 18 dicembre 1913).

Vecchiotti L. — Ricerche sugli idrazoni . . . pag. 637
Finzi C. — Azione del bromuro di fenacile sulla tioresorcina . . . . » 648
Rossi G. — Combinazioni complesse dei sali organici con alcune basi organiche . . . . » 654
Rossi G. — Della velocità di reazione tra acetato mercurico e anilina . . . . » 665
Rossi G. — Tetraborato cobaltoso ed esametilentetramina » 669
Rossi G. — Azione del perossido di sodio sulla benzidina in presenza di alcool etilico . . . . . . » 671
Bovini F. e **Graziani F.** — Contributo allo studio della fototropia . . . . » 674
Duccini C. — Su un nuovo metodo di determinazione quantitativa del mercurio allo stato metallico. . . . » 693
Porlezza C. — Lo spettro a righe dell'azoto in tubo di Geissler . . . . » 699
Finzi B. — Combinazioni basiche mercuri-ramiche . » 788
Bellucci I. e **Grassi L.** — Contributo alla conoscenza dei sali di ossonio. Composti di addizione del cineolo . » 712

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Ricerche sulla preparazione tecnica della barite.
IV. Sulla preparazione della barite per elettrolisi delle soluzioni acquose di solfuro di bario.

Nota di L. MARINO e U. GIGLI.

(Giunta il 30 gennaio 1913).

Dall'esposizione del piano di lavoro riguardante le ricerche intraprese da uno di noi [1] allo scopo di precisare le condizioni più adatte per avere barite a miglior mercato, risulta evidente la necessità di uno studio sistematico sui più importanti metodi proposti per passare dal solfuro all'idrato corrispondente. Il bisogno di estendere da questo lato l'indagine appare ancora maggiore dal momento che uno di noi insieme al dott. Danesi non solo ha potuto mostrare che la riduzione si compie in modo completo e con vantaggio economico mediante sostanze gassose, ad es. col gas all'acqua, ma ha potuto anche costruire un tipo di forno rotativo che permette di trasformare in modo continuo, in brevissimo tempo e con rendimento ottimo il solfato di bario a solfuro [2].

Potendosi ottenere in modo semplice questa prima trasformazione è evidente che sarebbe assai vantaggioso se si potesse con metodo altrettanto semplice passare dal solfuro all'idrato. Ci siamo perciò proposti di sottoporre ad una revisione quelli fra i metodi consigliati che ci sembrano più atti ad essere suscettibili di qualche modificazione tale da condurci allo scopo che ci siamo prefissi.

In questa nota riferiamo sui risultati ottenuti quando si sottopongono all'elettrolisi le soluzioni acquose di solfuro e si tien conto:

1°. Dell'influenza del materiale anodic[illegible]o sul rendimento.

(1) L. Marino, Ricerche sulla preparazione tecnica della barite. Pisa. Tip. Mariotti, 1912. Gazz. Chim. Ital. voi. 43 pag. 416.

(2) L. Marino e D. Danesi, Ricerche sulla preparazione tecnica della barite. Pisa, Tip. Mariotti, 1912. Gazz. Chim. Ital. voi. 43 pag. 423 e 434.

2°. Dell'influenza della durata dell'elettrolisi e della concentrazione della soluzione di solfuro baritico sul rendimento.

3°. Dell'influenza della durata dell'elettrolisi e della concentrazione del soluto di solfuro baritico sulla formazione dei prodotti di ossidazione e specialmente del tiosolfato di bario.

Abbiamo preso in considerazione particolarmente questo metodo proposto da Brochet e Ranson [1] perchè non si comprende come mai il loro brevetto non sia stato per quanto a noi consta su vasta scala applicato, mentre i dati sommari forniti dagli autori conducono ad un ottimo rendimento (l'83 %).

Siccome l'elettrolisi si effettua con diaframma, il quale anche qui come negli altri casi ha una notevole influenza sul rendimento e siccome la barite si forma per la più gran parte nello spazio anodico a differenza di quanto avviene nelle elettrolisi delle soluzioni alcaline, ci è sembrato opportuno eseguire due serie di esperienze, l'una con un diaframma poco poroso a grande resistenza e l'altra con diaframma a resistenza assai minore. I risultati qui discussi riguardano la 1ª serie di esperienze sulle quali ci siamo maggiormente soffermati perchè data la poca porosità del diaframma si vede meglio che la quantità di barite è troppo grande per potersi ritenere dovuta a diffusione anzichè ad un processo che si compie indipendentemente da essa nello spazio anodico. Sulla seconda serie riferiremo in altro luogo.

Il processo secondo Brochet e Ranson [2] consisterebbe nell'elettrolizzare una soluzione acquosa di solfuro di bario in una cella munita di diaframma e con anodo solubile. Lo scompartimento anodico contiene una soluzione di circa 240 gr. di BaS per litro e come liquido catodico impiegasi una soluzione qualunque, più diluita, per es. una soluzione di 40-50 gr. per litro di solfuro di bario. Impiegando come anodo una lastra di ferro si ha con questa disposizione per una densità anodica di 5 ampère per dm², una tensione ai morsetti di 1,5 Volt.

Il bagno durante l'elettrolisi è mantenuto a 50-60°. Come catodo può servire una lamina di ferro o di nichel. Durante l'elettrolisi l'elettrolita è protetto dall'aria e dall'anidride carbonica con uno strato di petrolio o di olio di vaselina. Col passaggio della corrente il liquido si arricchisce in idrato di bario che per l'alta temperatura ri-

(1) Bull. Soc. Chimiq., 29-573.
(2) D. R. P. n. 129-324, 8 giugno 1901.

mane in soluzione e cristallizza non appena il liquido si raffredda. Nel compartimento anodico non si ha alcuna ossidazione. Lo zolfo che si separa all'anodo forma con il solfuro del polisolfuro di bario in prevalenza BaS_4 che com'è noto è solubilissimo in acqua. L'ossi dazione comincerebbe nello spazio anodico solo quando con il procedere dell'elettrolisi la concentrazione della soluzione di solfuro di bario scende al di sotto dei 90 gr. per litro: si formerebbe da prima tiosolfato di bario poco solubile che aumenta la resistenza della soluzione.

Per far sì che nonostante la diminuzione del solfuro di bario l'elettrolisi continui con la tensione voluta e per impedire che avvenga l'ossidazione all'anodo, gli autori consigliano di aggiungere all'elettrolita dei cloruri solubili, circa 100 gr. per litro, con che si accresce la conducibilità dell'elettrolita. Per aggiunta del cloruro l'anodo di ferro prima insolubile diventa ora solubile, si forma cloruro ferroso che reagendo col solfuro e polisolfuro di bario darà solfuro di ferro insolubile. L'idrato di bario si raccoglie al catodo e cristallizza per raffreddamento.

In seguito Brochet e Ranson [1] tornarono sull'argomento e pubblicarono due memorie, l'una riguardante l'elettrolisi delle soluzioni aquose di BaS senza diafamma per la temperatura di 60-65°. Come nel caso del solfuro di sodio [2] se si opera in soluzione diluita si ha formazione di zolfo, solfito, tiosolfato e solfato, prodotti che in questo caso essendo insolubili si depositano all'anodo: se si opera in soluzione concentrata si separa zolfo, barite e idrogeno. Il 1° si scioglie nell'eccesso di solfuro per dare polisolfuro e rimane in soluzione la barite. Nella 2ª memoria [3] riferiscono intorno ad un'altra serie di esperienze sull'elettrolisi del solfuro di bario con diaframma. La reazione elettrochimica primaria sarebbe la stessa di prima, cioè all'anodo si libera S che col solfuro di bario forma polisolfuro, al catodo si separa bario che con acqua darebbe barite e idrogeno. La maggior parte della barite però invece di trovarsi al catodo come dovrebbe si trova nello spazio anodico. Brochet e Ranson spiegano questo fatto con una diffusione dallo spazio catodico all'anodico, ma esprimono anche il dubbio che possa trattarsi di un fenomeno più complesso.

(1) Bull. Soc. Chim., 29, pag 572 (1903).
(2) Bull. Soc. Chim., 29 pag. 568 (1903).
(3) Bull. Soc. Chim., 29 pag. 572 (190[illegible]).

Eseguono essi la loro elettrolisi in un recipiente di ferro a sezione rettangolare della capacità di 36×26×10 cm³ e funzionante da catodo con una superficie di 20 dcm² contenente un vaso poroso che porta un anodo pure di ferro avente una superficie di 20×30 cm² di superficie con una superficie utile di 9 dm².

Il compartimento anodico conteneva 4500 cc. con gr. 1620 cc. $BaS.5H_2O$ in soluzione; quello catodico conteneva 3000 cc. con 295 di $Ba(OH)_2.8H_2O$. L'operazione dura 6h e 15'. il liquido anodico era agitato meccanicamente.

S'inizia l'elettrolisi con una tensione ai morsetti di 3,6 Volt che si abbassa gradatamente a 2,7 poi a 2,3, per rimanere costante dopo circa un'ora di elettrolisi.

La densità anodica e catodica è data da

Da = 3 Ampère per dcm²
Dc = 1,5 » » »

Intensità di corrente = 30 Ampère. — Per compensare la diffusione verso lo spazio anodico si aggiunge di quando in quando acqua al liquido catodico. In queste condizioni ottengono un aumento di 8,15 %; all'anodo ritrovano 810 gr. di barite idrata ossia un rendimento del 75 %. La produzione totale sarebbe dunque di 893 gr. di $Ba(OH_2).8H_2O$ cioè si avrebbe un rendimento totale dell'83,15 %, quasi teorico.

Essendo poi l'energia fornita in 6h e 15', con un'intensità di 30 Amp. uguale a 432 watts (cioè 187,5 A × 2,3 V.) si calcola un rendimento di 2 Kg. di barite idrata per Kilowatt-ora.

L'addizione di $BaCl_2$ o di un cloruro alcalino non modifica l'andamento della reazione, solo che l'anodo diventa solubile; ma questo secondo noi complica il processo, mentre molto più conveniente è invece l'uso della soluzione di barite come liquido catodico.

Nelle esperienze da noi eseguite abbiamo cercato di tenerci, per quanto fosse possibile, vicino ai rapporti di densità di corrente allo scopo di servirci dei dati delle esperienze degli autori come numeri d[illegible]imento.

La cella da noi usata era costituita da un grosso recipiente di ferro smaltato contenente la soluzione di solfuro di bario e l'anodo le cui dimensioni saranno date caso per caso. Un ampio vaso po-

(¹) Classen, Ausgew. Meth. d. analyt. Chem., Vol II, pag. 232.

(²) Classen, Ausgew. Meth. d. analyt. Chem. Vol. II, pag. 268.

roso di grande resistenza conteneva la soluzione di barite servendo da diaframma. Entro al vaso poroso restava sospeso il catodo.

Il volume della soluzione anodica oscillava per le singole esperienze fra 2050 cc. e 2100 cc., mentre quello della soluzione catodica fu per tutte le esperienze di 800 cc.

Come energia elettrica adoperammo la corrente stradale a 110 Volt la quale giungeva alla cella attraverso una resistenza regolabile e un amperometro inseriti in serie mentre un voltametro in derivazione dava la tensione ai morsetti. Per seguire le variabili quantità di solfuro di bario e di barite si prelevava un certo numero di cc. dalla soluzione, si portava a volume e sul liquido ottenuto si eseguivano le singole determinazioni.

Per dosare il solfuro di bario e la barite in presenza l'uno dall'altro applicammo il metodo che Dobriner e Schranz ([1]) consigliarono per la determinazione dei solfuri alcalini in presenza degli idrati alcalini, dopo esserci però assicurati che tanto in questo caso come in presenza di tiosolfato i valori ottenuti per il solfuro corrispondevano con sufficiente approssimazione a quelli ottenuti col metodo di Feld ([2]). Questo è in realtà più esatto ma date le minime differenze, che nel caso nostro non modificavano menomamente il risultato finale, abbiamo preferito per la sua rapidità il primo dei due.

A questo scopo a *n* cc. della soluzione da analizzare si aggiungeva un numero noto di cc. di $H_2SO_4 n/_1$, di cui l'eccesso si titolava dopo eliminazione dell'idrogeno solforato, con $NaOH n/_1$ usando come indicatore la fenolftaleina. Si deduceva così la quantità di

$$BaS + Ba(OH)_2$$

presente nella soluzione che fu calcolata come solfuro di bario, cioè sapendo che ad ogni cc. $H_2SO_4 n/_1$ corrispondono gr. 0,08448 di BaS, il valore $BaS + Ba(OH)_2$ calcolato come BaS per *n* cc. sarà dato da

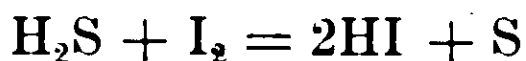
$$0{,}08438 \times a,$$

e per 100 cc. della soluzione sarà

$$A = 0{,}08448 \times a \times \frac{100}{n}$$

In un secondo saggio, *m* cc. del liquido da esaminare erano fatti cadere lentamente con una pipetta graduata in un numero noto di cc. di soluzione di I $^n/_{10}$, acida per acido solforico diluito o per

acido acetico e si rititolava poi con iposolfito $^{n}/_{10}$ l'eccesso di iodio. Dal numero b di cc. di I $^{n}/_{10}$ consumato si deduce dall'equazione

$$H_2S + I_2 = 2HI + S$$

che 1 cc. di I $^{n}/_{10}$ corrisponde a 0,00845 di BaS, e per *m* cc. di soluzione sarà: BaS = b $\times$ 0,00845, da cui si risale al valore di B grammi di solfuro di bario per 100 cc. di soluzione, ossia

$$B = 0{,}00845 \times b \times \frac{100}{m}.$$

Noti A e B si avrà la barite sottraendo B da A; e, calcolando come $Ba(OH)_2$ il risultato di tale differenza, la quantità in grammi di barite contenuta in 100 cc. della soluzione analizzata sarà data da

$$(A-B) \times \frac{171}{169} = (A-B) \times 1{,}0118$$

Con questo metodo tanto il polisolfuro come il tiosolfato vengono calcolati come solfuri; per ciò che riguarda i polisolfuri comportandosi essi rispetto allo iodio come solfuri furono calcolati sempre come tali. Per il tiosolfato ci servimmo del metodo dato da Classen [1]. Vale a dire ad un certo numero *p* di cc. della soluzione da esaminare si aggiunge un piccolo eccesso di carbonato di cadmio intimamente triturato con acqua e dopo aver agitato fortemente la mescolanza si lascia in riposo per qualche tempo. Si depone il solfuro di cadmio e rimane in soluzione il tiosolfato. Si lava su filtro il precipitato formato da solfuro e carbonato di cadmio e nel liquido filtrato si aggiunge un eccesso di I $^{n}/_{10}$ che si rititola con iposolfito, e dal numero *c* dei cc. consumati si risale alla quantità C di tiosolfato di bario $^{0}/_{0}$.

Se trovansi presenti $Ba(OH)_2$, BaS e BaS_2O_3, il numero A rappresenta la somma BaS + $Ba(OH)_2$ + BaS_2O_3 in 100 cc. di soluzione, calcolata come BaS. Dal numero b cc. di I $^{n}/_{10}$ consumati per *m* cc. della soluzione, contenente solfuro o BaS + BaS_2O_3 nel caso della presenza dell'iposolfito di bario, si può calcolare il solfuro contenuto in 100 cc. della soluzione, essendo noto c', numero di cc. di I $^{n}/_{10}$ consumati dall'iposolfito di bario contenuti negli stessi *m* cc. di soluzione (e che può dedursi facilmente da c, perchè sarà evidentemente $c' = c \frac{m}{p}$). Infatti sottraendo c' da *b* avremo il numero *d*

[1] Classen, Ausgew. Meth. l. c.

che rappresenta i cc. di I $^n/_{10}$ consumati dal solo BaS contenuto in *m* cc. della soluzione in esame. Da *d* si risale facilmente alla quantità di solfuro di bario in 100 cc. di soluzione, poichè sarà

$$D = 0{,}00845 \times d \times \frac{100}{m} \cdot$$

Ora se a questo valore D aggiungiamo C, cioè la quantità di BaS_2O_2 contenuto in 100 cc. di soluzione, calcolato però come solfuro, cioè aggiungiamo $C' = C \times \frac{169}{249}$, il numero $D + C' = B'$ che otteniamo ci darà la quantità $BaS + BaS_2O_3$ contenuta in 100 cc. di soluzione calcolata come solfuro. Se questo nuovo valore B′ lo si sottrae da A, si ottiene (A - B′) che rappresenta la quantità di BaS in 100 cc. di soluzione che corrisponde alla $Ba(OH)_2$ presente come tale nella soluzione. Se questa differenza si moltiplica per il rapporto $\frac{171}{169}$ si avrà la quantità di $Ba(OH)_2$ contenuta in 100 cc. della soluzione in esame, ossia $Ba(OH)_2 = (A - B') \times 1{,}0118$.

Dato lo scopo del nostro lavoro la soluzione del solfuro di bario impiegato si preparò sempre dal solfuro di bario commerciale il quale aveva la seguente composizione

BaS		75,55 %
BaC_2		15,35 %
Prodotti insolubili	C $BaSO_3$ $BaSO_4$ Impurezze	9,10

L'analisi fu eseguita applicando i metodi su riferiti sulla soluzione ottenuta con acqua a caldo e filtrata per separare il residuo insolubile che vien lavato fino ad eliminazione della barite formatasi per decomposizione del carburo con acqna.

Per fare la soluzione da elettrolizzarsi bisogna procedere nel seguente modo: il solfuro finamente polverizzato si fa cadere poco a poco nella minor quantità possibile di acqua agitando per facilitare la decomposizione del carburo. Si scalda poi per eliminare completamente l'acetilene e si filtra rapidamente a caldo in modo da impedire la cristallizzazione del solfuro $BaS \cdot 6H_2O$ che è relativamente poco solubile. La soluzione così ottenuta si lascia a 50°-60° sotto il petrolio fino al momento di sottoporla all'elettrolisi.

Influenza del materiale anodico e catodico sul rendimento.

Le esperienze furon fatte usando come elettrodi lamine di Fe, Cu, Pb, Ni, anodi di C. Descriviamo con qualche particolare la prima esperienza e raccoglieremo i risultati delle altre esperienze nella annessa tabella.

I. Esperienze con anodo e catodo di Fe.

L'anodo era costituito da una lastra di Fe della superficie utile di $(12 \times 28) \times 2$ cm² $= 6,72$ dm².

Il catodo era una lastra di ferro della superficie utile di $(13 \times 48) \times 2$ cm² $= 12,48$ dm².

Il volume della soluzione anodica era di cc. 2070. Per determinare il solfuro e la barite presenti, col metodo Dobriner su riportato, si presero 25 cc. della soluzione che furono diluiti a 250 cc. 25 cc. di questa soluzione così diluita richiesero cc. 5,15 di H_2SO_4 $n/_1$, quindi per 100 cc. di soluzione anodica $BaS + Ba(OH)_2 = 16,4$ gr. 10 cc. della stessa soluzione diluita richièsero cc. 15,5 di soluzione $n/_{10}$ di iodio (1 cc. = 0,012827), quindi per 100 cc. di soluzione anodica si ha BaS = 13,22 gr.

La barite proveniente dalla decomposizione del carburo di bario contenuto nel solfuro commerciale era dunque

$$(16,4 - 13,22) \times 1,0118 = 3,22\ \%_0 \text{ cc. di soluzione}$$

Da questi dati si calcola che nei 2070 cc. di soluzione da elettrolizzare v'erano gr. 273,65 di solfuro di bario totale, e gr. 66,6 di barite.

La soluzione catodica conteneva soltanto barite. Titolando alcuni cc. con HCl $n/_1$ e fenolftaleina come indicatore si trova che 100 cc. di soluzione contengono gr. 5,22, e poichè il volume della soluzione catodica era di 800 cc. la barite totale presente nello spazio catodico era di 41,8 gr.

L'elettrolisi durò 1^h^ e 45' e la temperatura fu mantenuta costante fra 60° e 65°. L'intensità della corrente rimase costante a 20 Ampère con una tensione ai morsetti oscillante tra un massimo di 10 e un minimo di 8 Volts.

Dopo elettrolisi il liquido catodico che era diminuito di volume fu riportato a 800 cc. e su 10 cc. diluiti a 100 furono fatte le determinazioni nel modo su riferito.

Il liquido anodico, filtrato a caldo, per separarlo dal solfuro d

ferro e dal piccolo residuo insolubile costituito dai prodotti di ossidazione del solfuro di bario, fu lasciato a sè fino a cristallizzazione completa della barite.

Questa, raccolta su filtro, fu lavata fino a scomparsa del solfuro, e poi asciugata alla pompa. Le acque madri e le acque di lavaggio furono portate a volume totale di 3000 cc. e su parti aliquote del liquido ottenuto si eseguirono le determinazioni nel modo già indicato. Si trovò così che

$BaS + Ba(OH)_2$ = 210,36 gr. in 3000 cc.
BaS = 175,3 » »
(210,36-175,2) $\times$ 1,0118 = $Ba(OH)_2$ = 35,20 » »

La massa cristallina asciugata alla pompa era formata da soli cristalli di barite idrata $Ba(OH)_2 8H_2O$.

Per determinare esattamente la quantità di barite anidra $Ba(OH)_2$ contenuta in questa massa di 350 gr. non perfettamente asciutta si pesò una certa quantità (gr. 5,7338) e si titolò con HCl $n/_1$. Come media di diverse determinazioni si trovò che la barite $Ba(OH)_2$ presente in 100 gr. di residuo cristallino era di gr. 34,98 mentre il 65,02 $^0/_0$ era acqua di cristallizzazione e di imbibizione; per cui la barite $Ba(OH)_2$ presente nei 350 gr. di residuo cristallino era data da gr. 122,4.

Titolando nel modo solito la barite del liquido catodico si trovò il 5,99 $^0/_0$ cc. di soluzione e nel totale di 800 cc. gr. 47,8. Se si tien conto della barite già esistente prima dell'elettrolisi si ha

$Ba(OH)_2$ presente dopo elettrolisi del liquido anodico	gr.	35.20
» » » » residuo cristallino	»	122,40
» » » » nel liquido catodico	»	47,80
$Ba(OH)_2$ totale presente dopo elettrolisi	gr.	205,40
$Ba(OH)_2$ presente prima dell'elettr. nel liquido anodico gr. 66,6		
» » catodico » 41,8		
$Ba(OH)_2$ totale presente prima dell'elettrolisi gr. 108,4		108.40
$Ba(OH)_2$ formatasi per elettrolisi	gr.	97,00

che corrispondono a

$$97 \times \frac{315}{171} = \text{gr. } 178,7 \text{ di } Ba(OH)_2 8H_2O$$

Per 35 Ampère-ora, essendo il gr. equiv. di $Ba(OH)_2 8H_2O$ = 157,5 si sarebbero dovuti teoricamente formare gr. 206 di barite idrata, per cui si ha un rendimento di 86,9 %.

Siccome in altre esperienze i risultati furono alquanto inferiori e siccome come vedremo in seguito si formano dal 2,5 a 3 % di prodotti di ossidazione così si può ritenere che il rendimento medio con elettrodi di ferro oscilli intorno a 80 %.

Esperienze con elettrodi di rame

Le esperienze furon condotte nelle identiche condizioni già descritte.

La soluzione anodica conteneva gr. 13,8 di BaS in 100 cc.; la soluzione catodica gr. 6,5 di $Ba(OH)_2$ in 100 cc.

L'elettrolisi durò 1^h e 55′ con una intensità di corrente di 21 Ampère e una tensione minima ai morsetti di 5,2 Volts.

La temperatura fu mantenuta fra 55°-60°. Si formarono complessivamente gr. 236 di $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ (teor. gr. 237), cioè un rendimento superiore a 99 %. Se si tien conto però che entra in calcolo anche il tiosolfato di bario, il cui valore è calcolabile dalle esperienze successive, si trova che il rendimento oscilla intorno a 95 %.

Si deve qui far osservare che l'anodo di rame è pochissimo attaccato giacchè si ricopre subito di un sottilissimo strato nero di solfuro mentre non si formano se non traccie minime di prodotti insolubili. E tutto questo si osserva anche con elettrodi di rame di diversa grandezza e con soluzioni di diversa concentrazione.

Esperienze con elettrodi di piombo

Le condizioni generali dell'esperienza furono conservate identiche a quelle delle esperienze con elettrodi di ferro e di rame.

La concentrazione della soluzione anodica in BaS era di 13,7 gr. % cc., e la soluzione catodica conteneva 7,9 % di Ba $(OH)_2$.

L'elettrolisi durò 1^h e 58′, con una intensità media della corrente di 20 Ampère e una tensione minima ai morsetti di 6,8 Volt. Si formarono complessivamente gr. 133 di Ba $(OH)_2 . 8 H_2 O$ (Calc. = = 230 gr.), per cui il rendimento fu soltanto del 58 %.

…UZIONE CATODICA				RENDIMENTO	
…trolisi	dopo l'elettrolisi				
$Ba(OH)_2$ % cc. di soluzione	Volume della soluzione in cc.	cc. $HCl\,n/_1$ consum. da 10 cc. di soluz.	$Ba(OH)_2$ % cc. di soluzione	al catodo %	Totale %
5,22	800	7,0	5,99	5,47	86,9
6,499	800	8,8	7,52	6,38	99,6
7,986	800	10,7	9,15	7,44	57,8
7,35	800	10,0	8,55	6,94	67 6

Esperienze con anodo di nichel e catodo di rame

In queste esperienze le condizioni furono un po' diverse pe quanto riguarda la superficie dell'anodo poichè la lamina di Nichel usata aveva una superficie utile di $(2 \times 15,7 \times 12)$ em^2 = 3,77 dm^2 (nelle altre è stata costantemente di 6.72 dm^2). La soluzione anodic conteneva 14,8 gr. di Ba S in 100 cc.; la soluz. catodica conteneva gr. 7,3 di $Ba(OH)_2$ in 100 cc.

L'elettrolisi durò 2^h e 10', con intensità di corrente di 20 Ampère e una tensione minima di 6,8 Volts.

Si formarono complessivamente gr. 172 di $Ba(OH)_2 . 8H_2O$ essendo la quantità teorica di gr. 254,7, con un rendimento cioè de 68 %.

Esperienze con anodo di carbone e catodo di piombo

Come anodo servivano due lamine di carbone di storta dell superficie utile di 2 dm^2. Sebbene le condizioni generali non fosser qui simili a quelle delle altre esperienze su descritte, essendo assa minore la superficie utile, per cui non era da aspettarsi un rendimento considerevole, nondimeno questo fu così piccolo che non credemmo utile di ritentare l'esperienza. Si notò una separazione abbondantissima di Zolfo all'anodo con un fortissimo attacco dell'elettrodo.

Riuniamo nella tavola seguente i valori trovati nelle singol determinazioni delle esperienze su descritte.

Influenza della durata dell' elettrolisi e della concentrazione della soluzione di Ba S sul rendimento

Avendo constatato colle esperienze precedenti che i migliorí rendimenti si ottenevano con elettrodi di rame, si volle studiare da una parte l' influenza della durata dell' elettrolisi sul rendimento, dall' altra l' influenza della concentrazione del solfuro di bario.

Per quanto riguarda la 1ª parte del quesito l' esperienza fu condotta nel modo seguente.

La soluzione anodica conteneva gr. 12,25 di BaS per 100 cc., e gr. 1,62 di $Ba(OH)_2$ proveniente della decomposizionè del carburo di bario contenuto nel solfuro commerciale.

La soluzione catodica conteneva gr. 6,84 di $(BaOH)_2$ in 100 cc.,

Le dimensioni delle lamine di rame adoprate come elettrodi eran quelle già riportate a proposito dell' elettrolisi con elettrodi di rame. L' elettrolisi si prolungò per 11^h e 25′ consecutive, l' intensità della corrente si mantenne costante a 20 Ampère durante le prime cinque ore di elettrolisi, diminuì poi gradatamente a 19,5 per rimanere costante nelle ultime ore a 19 Ampère.

La tensione ai morsetti durante l' esperienza variò nel seguente modo. Nella 1ª ora di elettrolisi scese dalla tensione iniziale di 8,2 Volts a 6,2 e 6,5: risalì poi successivamente a 8,2 alla fine della 2ª ora, a 8,4 dopo 3 ore di elettrolisi, a 11,2 dopo circa 5^h; si mantenne costante a 11,5 da 6 — 10^h per diminuire fino a 9 Volts verso la fine dell' elettrolisi.

La temperatura fu mantenuta fra 50°-60°. Del liquido anodico e del liquido catodico furon presi 8 diversi campioni: 10 cc. tanto dell' uno che dell' altro venivano portati a 100 cc.

Per il liquido anodico si tenne conto tutte le volte che si prendeva il campione dell' aumento di volume. Il liquido catodico fu ogni volta, prima di prendere il campione, riportato al volume iniziale di 800 cc.

Dal liquido anodico restante, colorato leggermente in giallo, separato per filtrazione dall' abbondante residuo insolubile costituito da prodotti di ossidazione del solfuro di bario e da solfuro di rame, dopo alcuni giorni si notò la formazione dei piccoli cristalli aghiformi di iposolfito di bario, ma in piccola quantità. L'anodo era stato

fortemente attaccato. Un leggero sviluppo gassoso all'anodo comincia a notarsi dopo circa 3^h e 30′. Esso aumenta sempre a mano a mano che l' elettrolisi procede.

I liquidi campioni, rimasti dopo eseguita la titolazione, lasciati in riposo per alcuni giorni sotto uno strato di petrolio, lasciano deporre dopo due giorni dei cristalli aghiformi di iposolfito in quantità maggiore o minore a secondo della durata; appena visibile nel 1° campione cresce fino al 3° campione per diminuire nuovamente al 4° e scomparire negli altri.

Ecco i risultati analitici ottenuti nelle singole determinazioni e i rendimenti calcolati per i diversi campioni

TA BELLA II.

umero npione	Durata della elettrolisi	Intensità di corrente in Ampère	SOLUZIONE AN cc. $H_2SOn/_1$ consumati da 10 cc. di soluzione	$BaS+BaS_2O_3+Ba(OH)_2$ % cc. soluz. calcol. come BaS	cc. $Jn/_{10}$ (1 cc. = 0,012875) per 10 cc. di soluzione	cc. $Jn/_{10}$ per 10 cc. soluzione dopo eliminazione BaS	% ca
luzione	—	—	16,4	13,85	143	—	
1	$1^h,45'$	20	15,6	13,18	73	11	
2	$2^h,50'$	20	14,8	12,50	44,3	15	
3	$4^h,45'$	20	12.8	10,81	32	16	
4	$6^h,5'$	19,5	11,2	9,46	26	19	
5	$7^h,15'$	19	8,8	7,43	19	15	
6	9^h	19	7,4	6,25	13	10	
7	10^h	19	6,6	5,58	10	8	
8	$11^h,25'$	20	5,2	4,39	8	7	

		SOLUZIONE CATODICA			RENDIMENTO per cento	
$Ba(OH)_2$ %cc. soluzione calcol. come $Ba(OH)_2$	Volume soluzione anodica cc.	cc. di $HCl n/_1$ consumati da 10 cc. soluzione	gr. $Ba(OH)_2$ % cc. soluzione calc come $Ba(OH)_2$	Volume soluzione anodica cc.	Catodico	Totale
1,62	2110	8	6,84	800	—	—
6,05	2110	9,2	7,87	»	7,39	91,2
7,51	2120	10	8,55	»	7,59	76,8
6,78	2150	10,8	9,23	»	6,32	43,0
5,68	2160	11,6	9,92	»	6,52	29,1
4,57	2180	12	10,26	»	6,24	20,9
4,34	2190	12,8	10,94	»	6,02	17
4,09	2210	13,6	11,63	»	6,33	15,3
3,15	2230	15,2	12,99	»	6,86	11,6

Da questa tabella si vede chiaramente che l'alcalinità totale della soluzione anodica diminuisce gradualmente col procedere dell'elettrolisi, a causa della formazione di prodotti ossigenati che in parte precipitano e in parte rimangono in soluzione. Come varia la loro quantità specie, per il tiosolfato di bario, sarà esposto più avanti. La barite che si forma nello spazio anodico passa per un massimo per diminuire col procedere dell'elettrolisi, cosicchè il rendimento, dopo che la corrente è passata per 12 ore consecutive, nelle condizioni di concentrazione dell'esperienza diventa piccolissimo. Se si osserva la penultima colonna si vede che il rendimento al catodo tende a diminuire fino ad un minimo di 6,02 per ricominciare a crescere. Come risulta dai valori della colonna 8ª, la quantità di solfuro di bario che rimane in soluzione durante il prolungarsi dell'elettrolisi, per la concentrazione impiegata, dopo circa 6 ore, diventa piccolissima.

Per studiare l'influenza della concentrazione del solfuro di bario sul rendimento, le altre condizioni furono mantenute assai vicine a quelle dell'esperienza precedente. Il liquido anodico conteneva perciò gr. 29,48 di BaS per 100 cc. e durante l'elettrolisi fu tenuto in continua agitazione mediante un agitatore Witt azionato da un motorino elettrico. L'elettrolisi durò $12^h15'$. L'intensità di corrente si mantenne costante a 20 Ampère. La tensione ai morsetti si mantenne per le prime nove ore oscillante fra 7 e 8 Volts, per risalire durante le ultime ore a 8,5-9-9,4 Volts.

La temperatura dev'essere mantenuta a 75° poichè al disotto, per la forte concentrazione della soluzione, si depone del solfuro di bario cristallizzato. I campioni furon presi come nell'esperienza precedente di tanto in tanto sia per il liquido anodico che catodico, riportando quest'ultimo ciascuna volta al primitivo volume di 800 cc.

Per il liquido anodico si tenne conto del costante aumento di volume. I valori sono riportati nella seguente tabella.

In questo caso lo sviluppo gassoso all'anodo non cominciò se non dopo 9 ore di elettrolisi, e benchè aumentasse col procedere di essa, si mantenne sempre lieve in confronto all'energico sviluppo notato nell'esperienza precedente.

TAVOLA III.

Numero Campione	Durata della elettrolisi	ZIONE CATODICA			RENDIMENTO	
		[illegible]	$Ba(OH)_2$ per 100 cc. soluzione calcol. come $Ba(OH)_2$	Volume soluzione catodica	$Ba(OH)_2$ al Catodo	Totale per 100
Soluzione	—		6,84	800	—	—
1	4h,15′		9,06	»	6,57	66,5
2	5h,45′		9,58	»	5,99	64.3
3	7h,45′		9,92	»	4,98	56,9
4	9ª,		10,26	»	4,89	58.1
5	10h,45′		10,94	»	4,79	57,8
6	12h,15′		11,29	»	4,56	36,2

Si vede da questi valori che anche nel caso di una elevata concentrazione in solfuro il rendimento si abbassa dopo raggiunto il massimo di 95 % nelle prime ore di elettrolisi e varia nei rapporti dati. Il valore di 66,5 % è da ritenersi alquanto inferiore al vero perchè, causa una breve interruzione della corrente, era cominciata la cristallizzazione. Una seconda serie di esperienze diede infatti dopo circa 3 ore e mezzo un rendimento di 76 %. Anche in questo caso la barite all'anodo cresce continuamente fino a che la concentrazione del solfuro non si abbassa al di là del 5 %. La barite formata al catodo tende invece sempre a crescere, mano a mano che diminuisce la concentrazione del solfuro, certamente a causa dell'elettrolisi dei composti ossigenati che si formano.

Come nelle esperienze riportate, anche in molte altre si è potuto sempre constatare che, oltrepassato il massimo, a parità di tempo, di intensità e di tensione, il rendimento con anodo di rame è maggiore quando la concentrazione del solfuro è elevata come si può vedere dai seguenti dati:

TABELLA IV.

Concentrazione BaS = 29,48 gr. in 100 cc.		Concentrazione BaS = 22.18 gr. in 100 cc.		Concentrazione BaS = 12.25 gr. in 100 cc.	
Dall'inizio esper. ore	Rendimento totale	Dall'inizio esper. ore	Rendimento totale	Dall'inizio esper. ore	Rendimento totale
$5^h,45'$	64,3 %	5^h	58 %	$6^h,5'$	29,1 %
$7^h,45'$	56,9	7^h	37,4	$7^h,15'$	20,9
9^h	58,1	—	—	9^h	17
$10^h,45'$	57,8	$10^h,30'$	30,5	10^h	15,3
$12^h,15'$	36,2	—	—	$11^h,25'$	11,6

In generale si può concludere che il rendimento, per eguale concentrazione in BaS, è tanto minore quanto maggiore è la durata dell'elettrolisi, e che i rendimenti migliori si hanno con soluzioni di una concentrazione media del 20 % in BaS quando la durata della operazione si limita a circa i $^2/_3$ del tempo teoricamente necessario per la scomposizione del solfuro presente. La densità di corrente tanto anodica che catodica nei limiti di 1-3 ampère per dcm^2 non influenza il rendimento.

Influenza della dorata dell'elettrolisi e della concentrazione in solfuro di bario nella formazione dei prodotti di ossidazione.

Poichè nel lavoro di Brochet e Ranson non vi è alcun dato quantitativo sui prodotti di ossidazione in rapporto alla concentrazione del solfuro, abbiamo seguito la quantità di iposolfito che si forma. Le determinazioni di iposolfito in presenza del solfuro furono eseguite secondo il metodo ricordato al principio di questo lavoro.

Riportiamo nella seguente tabella i valori ottenuti per due diverse concentrazioni di solfuro:

TABELLA V.

Concentrazione BaS = gr. 12,25 in 100 cc.				Concentrazione BaS = gr. 29.48 in 100 cc.			
Numero del campione	Durata de l'elettrolisi 20 Amp. 8 Volts	cc. J $n/_{10}$ (1 cc. - 0.012875) dopo elim. BaS	BaS_2O_3 per 100 cc. soluzione	Numero del campione	Durata dell'elettrolisi 20 Amp. 8 Volts	cc. J $n/_{10}$ (1 cc. - 0.012875) dopo elim. BaS	BaS_2O_3 per 100 cc. soluzione
1	$1^h,45'$	11	2,78	1	$4^h,15'$	12,5	3,16
2	$2^h,50'$	15	3,79	2	$5^h,45'$	20	5,05
3	$4^h,45'$	16	4,04	3	$7^h,45'$	19,5	4,92
4	$6^h,5'$	19	4,80	4	9^h	18,5	4,67
5	$7^h,15'$	15	3,79	5	$10^h,45$	23,5	5,85
6	9^h	10	2,52	6	$12^h,15$	31,5	7,95
7	10^h	8	2,02				
8	$11^h,25'$	7	1,77				

In generale la concentrazione del tiosolfato raggiunge nn valore massimo più o meno rapidamente, a seconda della concentrazione del solfuro, e poi decresce. Questo decremento dipende con ogni probabilità dalla minore solubilità dell'iposolfito in soluzioni contenenti meno solfuro e polisolfuro di bario. Di un'ossidazione del soluto di tiosolfato, conforme ai risultati ottenuti da C. I. Thatcher (1), non può parlarsi perchè nel liquido anodico risultarono sempre negative le ricerche fatte per svelare la presenza degli acidi tionici.

Si dosò la quantità di iposolfito nel residuo insolubile delle due esperienze qui riportate procedendo nel seguente modo. La massa insolubile ottenuta durante l'elettrolisi fu lavata con acqua fino ad eliminazione del solfuro, e poi spremuta varie volte fra carta da filtro. Per gr. 0,3078 del prodotto così ottenuto, sciolto in acqua a caldo e filtrato per separarlo dal solfato di bario, si consumarono, titolando l'eccesso di iodio con iposolfito, cc. 3,7 di iodio $n/_{10}$ (1 cc.=0,012875 J) da cui si calcola che 100 gr. del residuo in tal maniera asciugato contengono gr. 30,30 di BaS_2O_3. Una 2ª determinazione diede 29,65 $^0/_0$, per cui il valore medio è eguale a 29,99 di BaS_2O_3.

Per l'esperienza nella quale la concentrazione del solfuro era di gr. 29,48 si trovò che:

Gr. 0,2898 consum. di J $^n/_{10}$ cc. 1,0 da cui BaS_2O_3=8,71 $^0/_0$
» 0,3728 » » » » 1,25 » » » 8,33 »

In media 100 gr. del residuo così asciugato contengono 8,25 $^0/_0$ di BaS_2O_3.

Da questi dati si vede chiaramente che la presenza del solfuro aumenta la solubilità del tiosolfato di bario, e che il rendimento di esso diminuisce col crescere della concentrazione del solfuro.

Considerazioni teoriche sulla formazione dell'idrato baritico nello spazio anodico.

Che la barite si ritrova per la maggior parte, e talora quasi in totalità, nello spazio anodico fu, come già dicemmo, per la prima volta messo in rilievo da Brochet e Ranson (2), i quali richiamarono l'attenzione su questo fenomeno e ammisero doversi compiere intorno all'anodo un processo particolare assai più complesso, che non il puro e semplice fenomeno di diffusione, processo che essi non hanno però

(1) C. I. Thatcher — Zeitschr. f. phys. Chem. 47. (1904) 652.
(2) l. c.

ulteriormente ricercato. Il trasporto dei ioni OH' nello scompartimento anodico non basta, secondo essi, a spiegare questo fenomeno, anche nel caso in cui il liquido catodico contenga soltanto barite.

Ora se si esamina attentamente in quali condizioni esso avviene, bisognerà ammettere che il trasporto dei ioni OH' spiega la formazione anodica della barite.

É noto che per azione dell'acqua sul solfuro di bario si può ottenere barite [1]. Per quanto a noi risulta, questa decomposizione è tanto maggiore quanto più diluita è la soluzione. Trattandosi qui di soluzioni molto concentrate, la quantità di barite generata per idrolisi non può essere rilevante quand'anche si consideri che la temperatura è piuttosto elevata. Le esperienze da noi fatte per concentrazioni molto vicine a quelle usate nelle elettrolisi confermarono pienamente quanto era da aspettarsi.

Preparammo la soluzione del solfuro nel solito modo e, posta in un pallone sotto uno strato di petrolio, fu tenuta per alcune ore in termostato a 50° e successivamente a 60°, a 70°, a 80° prendendo in ogni singolo caso diversi campioni dopo determinati intervalli.

Ecco i risultati sperimentali:

(1) Gmelin-Kraut, Handb. anorg. Chem., 7a ediz. II. 2, 34.

TABELLA VI.

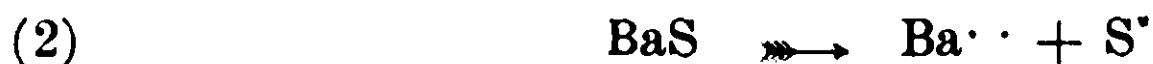
Esperienza	$H_2SO_4 n/_1$ per 10 cc. soluzione	$BaS + Ba(OH)_2$ per 100 cc. di solnz. calcolata come BaS	cc. $Jn/_{10}$ 1 cc. = 0,01287 per 10 cc. soluzione	BaS per 100 cc. di soluzione	$Ba(OH)_2$ per 1000 cc. soluzione
a 50°					
soluzione	18,2	15,38	178	15,25	1,315
dopo 1h,30′	»	»	177	15,16	2,226
» 5h,30′	»	»	176,5	15,12	2,631
Esperienza a 60°					
dopo 2h,0	18,2	15,38	176	15,08	3,035
» 4h,30′	»	»	173,5	14,86	5,261
» 7h,30′	»	»	172	14,74	6,476
Esperienza a 70°					
dopo 2h,0	18,2	15,38	170	14,56	8,297
» 4h,30′	»	»	169	14,48	9,106
» 7h,30′	»	»	168,5	14,43	9,602
Esperienza a 80°					
dopo 2h,0	18,2	15,38	168	14,39	10,017
» 4h,0	»	»	167	14,3	10,927
» 8h,0	»	»	166	14,22	11,737
» 20h,0	»	»	164	14,04	13,558

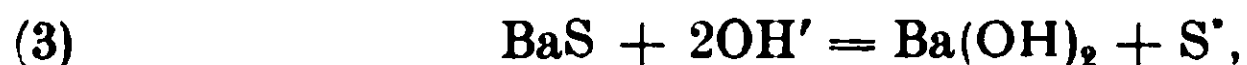
Fra 70° e 80°, temperatura massima raggiunta durante l'elettrolisi, possono dunque formarsi per azione dell'acqua al più gr. 13 di barite per ogni litro di soluzione in quei rapporti di concentrazione ed in 20 ore, durata questa che, come si è visto, non è conveniente a causa del minor rendimento. Esclusa questa possibile obbiezione, si comprende come l'endosmosi elettrica e la diffusione non possono raggiungere l'alto valore che corrisponde al rilevante aumento di barite nello spazio anodico.

Per spiegare quindi facilmente tutti i fatti osservati bisogna ammettere che la corrente determini sopratutto, come reazione elettrochimica primaria, la decomposizione della barite

(1) $$Ba(OH)_2 \twoheadrightarrow Ba^{\cdot\cdot} + 2OH',$$

e come reazione secondaria la decomposizione del solfuro

(2) $$BaS \twoheadrightarrow Ba^{\cdot\cdot} + S''$$

I ioni ossidrili formati nella prima fase decomporrebbero allora il solfuro di bario presente nello spazio anodico secondo l'equazione:

(3) $$BaS + 2OH' = Ba(OH)_2 + S'',$$

completando così l'ordinario processo di dissociazione idrolitica fra solfuro di bario e acqua, processo che, dati i rapporti di concentrazione, si realizzerebbe assai lentamente.

I ioni zolfo poi trovandosi in presenza di solfuro in eccesso darebbero polisolfuro conforme allo schema:

(4) $$BaS + nS'' = BaS_{n+1}$$

Che la reazione elettrochimica primaria sia dovuta alla decomposizione della barite, vien confermato dal fatto che la concentrazione della barite al catodo si mantiene quasi costante, mentre se si elettrolizzasse prevalentemente il solfuro, conforme all'equazione (2), dovrebbe variare notevolmente.

Il processo diventerà ossidante quando la concentrazione del solfuro sarà inferiore a quella richiesta dalla ultima equazione.

Il maggior rendimento in barite dovrà quindi aversi necessariamente all'anodo e la concentrazione del solfuro dovrà essere elevata se si vuole impedire completamente la discarica dei ioni ossidrilici con formazione di acqua e ossigeno.

Da quanto è stato esposto ed osservato risulta che:

1.° Per elettrolisi del solfuro di bario secondo il processo Brochet e Ranson si può ottenere, in determinate condizioni, idrato di bario con rendimento quasi teorico.

2.° Data l'influenza della natura del metallo che costituisce gli elettrodi, i migliori risultati si ottengono impiegando elettrodi di rame. Si raggiunge il 90-95 $^0/_0$ del valore teorico quando si tien conto, per una determinata densità di corrente, della concentrazione del solfuro e della durata dell'elettrolisi.

3.° Data l'influenza della concentrazione del solfuro e della durata dell'elettrolisi sulla formazione dei prodotti ossigenati, la soluzione, volendo diminuire alcuni inconvenienti tecnici. deve contenere circa il 20 $^0/_0$ di BaS, e l'elettrolisi non deve durare, per una densità anodica variabile da 1-3 Ampère per dm^2, se non circa $^2/_3$ del tempo teoricamente richiesto per la scomposizione del solfuro. Così operando i rendimenti sono ottimi e i prodotti di ossidazione non superano il 4-5 $^0/_0$.

4.° La barite all'anodo cresce continuamente fino a che la concentrazione del solfuro non si abbassa al disotto del 5 $^0/_0$.

5.° La quantità di barite che si può originare per idrolisi del solfuro in soluzioni concentrate e per la temperatura di 70°-80° s'aggira dopo 20 ore intorno a 13 gr. per litro.

6.° La formazione anodica dell'idrato di bario non è dovuta a fenomeni fisici, bensì a reazione chimica fra i ioni OH' e il solfuro baritico.

Pubblicheremo in altro lavoro i risultati di altre esperienze che sono in corso di studio.

Pisa — Istituto di Chimica Generale della R. Università — Novembre 1912.

Sul potere rotatorio di alcuni complessi organici dell'acido molibdico.

Nota di A. MAZZUCCHELLI, C. RANUCCI e A. SABATINI (1).

In due Note precedenti (2) uno di noi ha avuto occasione di occuparsi dei complessi che l'acido molibdico forma con vari acidi, e in particolare con quelli organici attivi, studiando la questione soprattutto col sussidio dei metodi chimico-fisici. Di altri risultati ottenuti proseguendo in quest'ordine di ricerche è stato reso conto in una Nota presentata altrove (3). Essi sono riportati in parte nella presente, dove soprattutto verrà esposto quanto è stato fatto in questo laboratorio dopo di allora.

Poichè le considerazioni che seguiranno sono basate soprattutto sui valori del potere rotatorio di acidi organici attivi in presenza di acido molibdico, è conveniente premettere qualche parola sulla

Tecnica delle misure polarimetriche.

Queste furono eseguite con un eccellente polarimetro di Schmidt e Haensch, a campo tripartito, che dava i centesimi di grado. Come sorgente luminosa si usò la luce gialla del sodio generata da una lampada Landolt, e in ogni caso si fecero parecchie letture, che per lo più concordavano esattamente, o al più differivano di 0°,01, onde la media che se ne faceva ha una precisione anche maggiore; ma per tener conto delle inevitabili cause di errore, che fanno differire un poco i risultati di una lunga serie di letture (diversa intensità della luce per variazioni nella pressione del gas o nella quantità di NaCl, stanchezza dell'occhio, ecc.) e inglobandoci pure le incertezze

(1) La massima parte di questo studio risale al 1911, anno in cui vi feci lavorare per la sua tesi di laurea il sig. C. Ranucci. Per ragioni esterne ho dovuto rimandare sino a questi ultimi tempi la redazione della Nota, e durante questa mi si è presentata la convenienza di verificare e approfondire vari particolari, ciò che ho fatto colla collaborazione del laureando A. Sabatini, il cui nome perciò ho voluto pure far figurare nel titolo. Al 1911 risale l'esame sistematico dei vari acidi, colle polarizzazioni a due diverse temperature, mentre sono di questi ultimi tempi i saggi singoli ad una sola temperatura, e tutto ciò che nel corso della nota è contradistinto come « recente ». A. Mazzucchelli.

(2) Gazz. chim ital. *40*, 1910, 2 (49-73).

(3) Rend. Acc. Lincei, 19, 1910, 2 (439-445).

nella determinazione della temperatura (v. oltre), ammetteremo in cifra tonda che ognuno dei valori medi riportati abbia una incertezza di $\pm$ 0°,01, cioè, dati gli angoli osservati, di $^1/_{200}$ a $^1/_{300}$. del valore. I risultati della prima Nota, ottenuti con un apparecchio antiquato, avevano invece una precisione assai minore, come si fece osservare a suo luogo [1].

La temperatura era determinata mediante un termometro diviso in 0°,1 immerso nella soluzione, ed era mantenuta costante mediante una corrente di acqua che circolava nel doppio involucro del tubo polarimetrico.

Sebbene per lo scopo nostro fosse sufficiente la determinazione del potere rotatorio a una sola temperatura, costante per tutte le esperienze, si sono fatte per ogni soluzione due serie di letture a due temperature poco differenti tra loro, di cui una era quella dell'acqua corrente (fra 10° e 17°, a seconda della stagione) e l'altra era verso i 30°, e veniva data dall'acqua di un recipiente di 10 litri, scaldata mediante una piccola fiamma e mantenuta in circolazione mediante un semplice dispositivo già usato in casi simili [2]. Dai due valori così ottenuti si deduceva il coefficiente di temperatura, supposto lineare (questa ammissione non è mai rigorosa, ma è tanto più attendibile quanto più piccolo è l'angolo osservato e basso il dislivello di temperatura; e questo era appunto il caso attuale) e da questo la rotazione per la temperatura di 15°. Riteniamo che questo procedimento presenti dei vantaggi pratici su quello consueto, secondo cui tutte le letture si fanno a temperatura rigorosamente fissa, in quanto che è assai più facile mantenere costante una temperatura arbitraria durante la polarimetria di una soluzione, che il ritrovare a meno di 0°,1 una temperatura prestabilita, e si ha per di più il coefficiente di temperatura, mentre d'altronde le incertezze della interpolazione sono assai diminuite dal fatto che la temperatura di riferimento è assai vicina a una di quelle sperimentalmente osservate, e cioè a quella dell'acqua corrente, che è anche le più facile a mantener costante.

Non è facile assegnare un limite preciso alla esattezza con cui erano conosciute le temperature: in generale, la si può ritenere a

(1) Gazz. chim., *40*, 1910, 2 (242).
(2) Piutti e Magli, Gazz. chim. ital., *36*, 1906, 2 (746).

$0^0,1$, senza escludere incertezze maggiori in qualche singolo caso, come è inevitabile in una lunga serie di esperienze. Nel più dei casi si potrà ammettere che l'errore dovuto alla determinazione della temperatura in quanto influenza il potere rotatorio sia incluso in quel $\pm 0^0.01$ attribuito alla lettura polarimetrica, come si è sopra accennato.

In tutte le tabelle di questa nota, per dare i risultati sperimentali diretti evitando al tempo stesso un inutile ingombro di numeri, sarà indicato, per ogni soluzione polarizzata, le due temperature di osservazione cogli angoli letti, e poi il potere rotatorio specifico, riferito all' acido organico, sotto la forma $(\alpha) = (\alpha)_{15} + \beta\,(t-15^0)$, espressione che, naturalmente, ha valore solo dentro il campo delle temperature sperimentate [1]. Per ogni serie di determinazioni si indicherà poi la incertezza assoluta del potere rotatorio e del coefficiente di temperatura, le quali, ammesso, come sopra si è detto, che la incertezza degli angoli di letti sia $\pm 0^0,01$, sono espresse in gradi da $\pm \frac{1}{cl}$ per il potere rotatorio [2], e da $\pm \frac{2}{t_2-t_1} \frac{1}{cl}$ o, in numeri tondi, da $\frac{2}{12} \frac{1}{cl}$ per il suo coefficiente di temperatura [3], dove l è la lunghezza in decimetri del tubo polarimetrico e c la concentrazione $^0/_0$ voi.

[1] Dal modo stesso di calcolo di β, il coefficiente di temperatura, risulta che in esso sono incluse le variazioni dovute al potere rotatorio vero e proprio, e le altre dovute alla dilatazione della soluzione. Una determinazione diretta della dilatazione di tutte le numerose soluzioni usate sarebbe stato un lavoro superfluo, dato il grado di precisione relativa degli (α), mentre il β-empirico calcolato al nostro modo è perfettamente sufficiente allo scopo.

[2] A tutto rigore, dovrebbe scriversi

$$\pm\left(\frac{1}{ci} + \frac{2\,(15-t_1)}{t_2-t_1}\,\frac{1}{cl}\right);$$

ma, poichè t_1 non era mai molto differente da 15^0, si può praticamente limitarsi al primo termine.

[3] Secondo la prima formula, che è la rigorosa, il valore dell'espressione dipende dalla differenza fra le duo temperature estreme ed è perciò diverso da caso a caso, come eran diverse esse temperature; ma poichè in una serie così lunga di determinazioni sperimentali non è il caso da applicar sempre le formule rigorose della teoria degli errori, si può approssimativamente ammettere che in ogni caso la differenza t_2-t_1, fosse circa 12^0, come era nel più dei casi, e si ottiene così la seconda formula.

Dettagli sulla preparazione delle soluzioni saran dati volta per volta, limitandoci qui a notare che tutte le pipette e burette usate erano state verificate per pesata con acqua distillata.

Passiamo ora ai

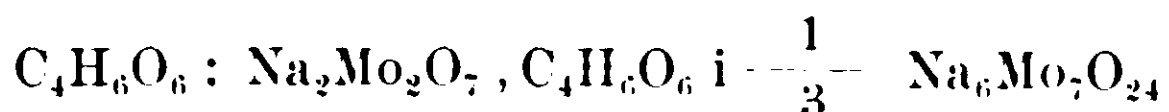
Risultati sperimentali.

Poichè tanto i nostri studi precedenti quanto quelli su cui ci proponiamo di riferire si basano fondamentalmente sulle variazioni che il potere rotatorio di acidi organici subisce in presenza di acido molibdico di diversa provenienza o con diverse aggiunte, è ovvia la necessità di avere anzitutto una conoscenza completa del comportamento dell'acido attivo di fronte al solo acido molibdico. In realtà questo non è noto esattamente in nessun caso, nonostante i numerosi studi che già si son fatti suil' argomento, a causa del sistema poco opportuno, di cui già si fece menzione nella prima nota (Gazzetta chim. ital., 1910, 2, 247), secondo cui la maggioranza degli autori, seguendo l' esempio dato dal Gernez, ha usato esaminare l' attività ottica di miscugli dell' acido attivo (per lo più tartrico) con molibdati alcalini, sovrapponendo così inutilmente alle variazioni nel rapporto fra MoO_3 e acido organico quelle nell' acidità della soluzione, ciò che fa variare la ionizzazione di certi anioni, ed esclude addirittura la formazione di certi altri.

Così, a mo' d' esempio, è tuttora insoluta la questione seguente. L' acido tartarico destrogiro per aggiunte successive di acido molibdico manifesta un aumento del suo potere rotatorio che secondo gli studi del Rosenheim raggiunge il suo limite per le proporzioni $C_4H_6O_6 : 3\,MoO_3$, ciò che farebbe concludere per l' esistenza di un acido complesso di questa formula.

D' altra parte invece non si conoscono molidotartrati alcalini corrispondenti. Per dissoluzione diretta di acido molibdico giallo in soluzione di tartrato sodico o potassico si giunge circa al rapporto $Na_2C_4H_4O_6 : MoO_3$, ma il composto può ottenersi puro solo per via indiretta, da bimolibdato + bitartrato alcalino, mentre dei composti $Me_2C_4H_4O_6, 2\,MoO_3$ (che non sono ancora stati isolati allo stato solido) si può solo stabilire l'esistenza in base alle polarizzazioni del Rosenheim che trovò poteri rotatori assai elevati (massimi) per miscugli di acido

tartarico e molibdati acidi nelle proporzioni

$$C_4H_6O_6 : Na_2Mo_2O_7 \text{ , } C_4H_6O_6 \text{ i } \frac{1}{3} Na_6Mo_7O_{24}$$

(o il corrispondente sale ammonico), $C_4H_6O_6 : Na_2Mo_4O_{13}$ [1], e alle estese misure del Grossmann sul miscuglio $C_4H_6O_6 + (Na_2MoO_4 + + MoO_3)$ [2].

Sembrerebbe dunque che, oltre certe proporzioni, fosse capace di esistere l' acido libero, ma non i suoi sali.

La conclusione per altro non è al riparo di ogni obiezione: potrebbe pure darsi che anche nel caso dei due acidi liberi la addizione non oltrepassasse quel limite che si è riscontrato nel caso dei sali, e l' influenza che ha una ulteriore aggiunta di acido molibdico sul potere rotatorio fosse dovuta solo agli H-joni che esso può fornire e non alla sua natura specifica.

A risolvere tale problema si è eseguito una serie di determinazioni sperimentali, e anzitutto un esame sistematico del potere rotatorio di miscugli di acido molibdico e tartrico, con concentrazione costante di questo ultimo, per determinare l' esatto andamento dei poteri rotatori e la loro riproducibilità. Per l' acido tartrico usammo un prodotto pro analysi di Merck, privo di ceneri, la cui purezza fu controllata acidimetricamente, mentre l' acido molibdico era una soluzione dell' acido giallo preparato secondo Rosenheim di cui si determinò il titolo tirando a secco un volume noto. Di alcune soluzioni si ripetè la preparazione, altre furono ripolarizzate dopo averle conservate per un certo tempo in bottiglie ben chiuse, all' oscuro e con aggiunta di toluolo ad impedire le fermentazioni.

La concentrazione dell' acido tartrico fu in ogni caso 0,3306 % v., il rapporto $C_4H_6O_6 : MoO_3$ è dato nella colonna R, in quella t sono indicate le due temperature di polarizzazione, nella α le letture corrispondenti, in quella (α) il potere rotatorio. Dati i limiti di errore ammessi, la incertezza con cui è conosciuto il potere rotatorio è qui $\pm 1^{\circ},5$, e quella per il coefficiente di temperatura è $\pm 0^{\circ},25$, per tutte le misure col tubo da 2 dm., e la metà per quelle col tubo da 4 dm.

Nel più dei casi si usò il tubo da 2 dm., e solo in pochi casi,

(1) Ber., *33*, 1900, 717.
(2) Ber., *38*, 1905, 3887.

contrassegnati con *, si usò quello da 4 dm., il cui uso in generale non presenta vantaggi notevoli, perchè, se è più elevato l'angolo di rotazione, è pure maggiore l'assorbimento della luce, e meno facili quindi le letture.

Le letture fatte dopo due o tre settimane sulle stesse soluzioni sono segnate — mentre dove è ripetuto lo stesso rapporto in forma esplicita si tratta di soluzioni preparate di nuovo.

R	t	α	[α]
1 : 0,125	12°,6 ; 26°,6	0°,51 ; 0°,50	77,5
—	12°,6.; 26°,8	0,51 ; 0,53	76,6
1 : 0,25	13°,0 ; 28°.0	0,83 ; 0,82	126,1
—	12°,6 ; 27°,3	0,86 : 0,84	130,5
1 : 0,5	13°,1 ; 29°,4	1°,23 ; 1°,18	182°,3 — 0°,45(t-15)
—	12°,5 ; 26°,1	1°,28 ; 1°,23	192,2 — 0,56 »
1 : 1	13°,7 ; 28°,5	1,84 ; 1,69	276° — 1,62 »
—	12°,5 ; 25°,9	1,98 ; 1,83	295 — 1,68 »
1 : 2	12°,9 ; 30°,2	2,75 ; 2,18	404° — 5°,0 »
—	12°,5 ; 28°,8	2,87 ; 2,36	422° — 4,7 »
1 : 2,5	13°,2 ; 29°,0	2°,99 ; 2°,34	440°,7 — 6,2 »
—	12°,5 ; 29°,5	3,11 ; 2,44	456° — 5,9 »
1 : 3	12°,9 ; 26°,5	3°,17 ; 2°,47	463° — 7,8 »
1 : 3 *	13°,5 ; 27°,4	6°,18 ; 4,88	457° — 7,0 »
1 : 4	12°,7 ; 27°,8	3,12 ; 2,45	456 — 6,7 »
1 : 4 *	13°,5 ; 29°,1	6,40 ; 4,93	473 — 7,0 »
1 : 5	12°,2 ; 26°,7	3,27 ; 2,56	474 — 7,4 »
1 : 5 *	13°,5 ; 27°,1	6°,49 ; 5°,09	478 — 7,9 »

Come complemento riportiamo nella tabella seguente le misure che ha pubblicato il Rosenheim su analoghi miscugli. Nella prima colonna, C è la concentrazione in volume dell' acido tartarico, nella seconda, t la temperatura di osservazione, nella terza, R il rapporto $C_4H_6O_6 : MoO_3$, nella quarta il potere rotatorio ridotto a 15° mediante i coefficienti di temperatura trovati nel presente studio, nell'ultima infine i numeri delle due tabelle nelle quali Rosenheim e Itzig (Ber., *33*, 718) hanno raccolto le loro misure.

C	t	R	[α]	N. tabella
5,018	17°	1 : 0,277	129°	IX
3,345	17°	1 : 0,554	195°	IX
2,007	17°	1 : 1,108	265°	IX
1,338	14°	1 : 1,287	334°	X
1,434	17°	1 : 1,662	409°	IX
1,115	17°	1 : 2,216	451°	IX
0,803	14°	1 : 2,57	457°	X
0,717	14°	1 : 2,96	491°	X
0,772	17°	1 : 3,32	518°	IX
0,573	14°	1 : 3,86	490°	X
0,669	17°	1 : 3,88	518°	IX
0,514	14°	1 : 4,38	489°	X

Dall' esame di questi risultati noi siamo autorizzati a dedurre:

1. Che ad ogni dato rapporto fra acido tartrico ed acido molibdico corrisponde un potere rotatorio dall' acido organico che non è rigorosamente definito, ma può oscillare entro certi limiti che, pur essendo sempre abbastanza ristretti, sono tuttavia di tanto più estesi quanto più elevata è la proporzione di acido molibdico: si vede infatti che ripetendo la preparazione ovvero polarizzando dopo un certo tempo la stessa soluzione si hanno divergenze che oltrepassano i limiti di errore polarimetrico che abbiamo ammessi come verosimili, tanto più che simili differenze si riscontrano anche fra i risultati successivi di sperimentatori (come il Rosenheim) pei quali non vi è ragione di ammettere una esattezza inferiore alla nostra (infatti anche il polarimetro di Rosenheim e Itzig dava i centesimi di grado, e le rotazioni assolute da loro osservate sono assai maggiori delle nostre).

D' altra parte gli errori ammissibili di pipettazione non bastano a spiegare le divergenze: nel caso nostro l' acido tartrico veniva misurato con una pipetta da 5 cc, verificata, che si lasciava effluire senza soffiare, staccandone, dopo aver atteso un minuto, l' ultima goccia aderente, e il voi dell' ac. molibdico (fra 3 e 20 cc) si misurava con pipette o burette divise in $\frac{1}{10}$, dove potevano apprez-

zarsi i $\frac{1}{100}$. Non è escluso perciò che si tratti di un equilibrio che volta per volta si raggiunge quasi completamente, ma non in modo perfetto, arrestandosi a un punto più o meno prossimo al definitivo. È un comportamento che ricorda i falsi equilibri di un sistema con attrito, ed è qui il caso di ricordare che già da un certo tempo il Woehler ha posto in chiaro le proprietà colloidali, sia pure non molto pronunciate, dell'acido molibdico. E questa interpretazione viene confermata dal fatto che sono appunto i miscugli più ricchi di MoO_3 quelli che presentano le divergenze maggiori.

II. Qualora si consideri la variazione del potere rotatorio a seconda delle molecole di ac. molibdico presenti per una di tartrico, si vede che essa non è lineare, ma presenta dei gomiti pei rapporti $C_4H_6O_6 : MoO_3$, $C_4H_6O_6 : 2\,MoO_3$, $C_4H_6O_6 : 3\,MoO_3$, che corrisponderebbero perciò ad altrettanti composti definiti.

Il fatto che dopo l' ultimo rapporto il potere rotatorio non aumenta notevolmente deve interpretarsi (come già fece Rosenheim) escludendo composti più ricchi.

Per altro a questa conclusione non si può ancora attribuire un valore senza replica, soprattutto basandosi sul fatto della non assoluta costanza dei poteri rotatori che potrebbe mascherare un diverso andamento delle cose. Per questa ragione non si giudicò inutile fare esperienze di controllo per vedere se l' aggiunta di un acido estraneo alle soluzioni meno ricche di molibdico poteva avere, o no, un effetto analogo a una aggiunta di altro acido molibdico. La scelta dell'acido da aggiungere era abbastanza limitata, dovendosene prendere uno che, per quanto si sa, sia incapace di formare complessi stabili in soluzione diluita e quindi capaci di togliere l' acido molibdico al tartrico con cui è combinato. Come tali si scelsero l'acido acetico e il cloridrico, coi risultati notati nella tabella seguente.

Nella prima colonna è indicato il rapporto $C_4H_6O_6 : MoO_3$: acido estraneo, omettendo per semplicità le formule dei primi due. Le altre colonne mantengono il significato solito. La concentrazione dell' acido tartrico fu in ogni caso 0,3306 °/₀ v., e poichè in alcuni casi, (segnati con *), si dovette ancora usare il vecchio polarimetro, che dava solo i ventesimi di grado, la incertezza del potere rotatorio è $\pm$ 3°,80, (di fronte a $\pm$ 0,°76 per gli altri, dove si usò

il nuovo): pel coefficiente di temperatura le incertezze sono $\pm$ 0,°31 e $\pm$ 0,°125 rispettivamente (1). Si usò sempre il tubo di 4 dm.

Rapporto	t	α	[α]
1:1:O	12°,6 ; 25°,7	3°,65 ; 3°,32	272°—1°,9 (t-15°)
* 1:1:14$C_2H_4O_2$	12°,0 ; 26°,2	3°,77 ; 3°,65	285° 0°,65 »
* 1:1:28$C_2H_4O_2$	13°,2 ; 27°,0	3°.57 ; 3°,20	267°—2°,0 »
* 1:1:1HCl	12°,8 ; 25°,1	3°,32 ; 2°,95	247°—2°,2 »
* 1:1:2HCl	12°,7 ; 25°	3°,17 ; 2,88	236°—1°,8 »
1:1:4HCl	13°,5 ; 23°,5	3°,00 ; 2,83	225°—1°,3 »

Si vede dai numeri che gli acidi aggiunti hanno un effetto ben diverso da quello che avrebbe avuto una aggiunta di acido molibdico, in quanto che invece di accrescere il potere rotatorio lo fanno diminuire. Degno di nota, se mai, è che questa diminuizione è relativamente piccola anche per l' aggiunta di acido cloridrico, e quasi trascurabile per quella di acido acetico. Ciò mostra che questi acidi complessi molibdotartrici sono abbastanza energici, e questa conclusione, già enunciata nella nostra nota preliminare (2), è confermata dalle recenti misure di Rimbach e Neizert (3) e Wintgen (4).

Tutte queste esperienze perciò portano alla conclusione che la rotazione che mostra l'acido tartrico in presenza di acido molibdico dipenda essenzialmente dalla quantità di questo ultimo che si trova disponibile, e non è notevolmente alterata per la presenza di altri acidi in quanto questi agiscono per i loro idrogenojoni, e purchè si possa escludere che si addizionino con l'acido molibdico togliendolo dalla combinazioue coll'acido tartrico o magari formando con ambedue un composto ternario, ciò che toglierebbe ogni attendibilità alle deduzioni che si potessero trarre dai valori del potere rotatorio. Se non che quest'ultima ipotesi apparisce, da quanto si sa sulla chimica dell'acido molibdico, se non del tutto impossibile per lo meno assai

(1) La seconda cifra decimale risulta dalla media delle singole letture: e questo spiega come spesso sia diversa da 5 o da 0, che erano i soli valori che il vecchio polarimetro forniva direttamente.

(2) Rend. Acc. Lincei, *19*, 2. 446.

(3) Z. anorg. Ch., *52*, 401.

(4) Z. anorg. Ch., *74*, 281.

poco verosimile, e occorre piuttosto concludere che i risultati qui o
nuti possono invece servire a determinare, per via polarimetrica
come si ripartisce l'acido molibdico fra il tartrico ed un altro aci
capace di formare complessi con esso ; il valore del potere rotator
riferito all'acido tartrico, potrebbe infatti dare una idea abbastanz
esatta del numero di equivalenti di acido molibdico che sono co
binati con esso, e quindi di quelli che restano legati all'altro acid

A questo metodo di indagine veramente potrebbe farsi la obi
zione che, secondo quanto fu accennato nella prima nota (1), l'aci
molibdico bianco, monoidrato, esalta il potere rotatorio dell'aci
tartrico in modo diverso da quello giallo o biidrato, ed essendovi l
possibilità che nei vari acidi complessi il molibdico esista ora nel
forma gialla, ora nella bianca, il solo potere rotatorio non sareb
guida sufficiente per giudicare dell'ammontare per cui l'acido moli
bdico stesso è legato al tartrico. Ma dobbiamo dire che i nostri stu
di ci hanno ora condotto alla conclusione che una tal differenza ne
poteri rotatori dei derivati dei due acidi è più apparente che reale
dipendendo da circostanze estranee all'isomeria. Per cominciare r
portiamo le determinazioni che abbiamo fatte sui poteri rotatori del
l'acido tartrico addizionato di quantità variabili di acido bianco,
cui soluzione era stata preparata diluendo con acqua una sol
zione di acido molibdico giallo in alcool metilico a 90, dove s
è osservato che questo è assai più solubile che noll'acqua pura
e dove, secondo gli studi del Rosenheim, da noi presi per fondamento
esso esisterebbe o si trasformerebbe nella forma bianca.

Le intestazioni hanno il solito significato. L'acido tartrico avev
la concentrazione costante di 0,3306 % v. Si usò per lo più il tu
di 2 dm,, onde l'incertezza del potere rotatorio è $\pm$ 1°.5, e $\pm$ 0°,2
quella del coefficiente di temperatura. Esse si riducono a metà ne
pochi casi (segnati con *) ove si usò un tubo di 4 dm.

(1) Gazz., chim., *40*, (1910), 2 (254).

R	t	α	$[\alpha]_D$
1 : 1	13°,4 ; 28°,9	3,69 ; 3,27	276°—2°,0 (t-15°)
—	12°,8 ; 28°,8	1,86 ; 1,65	277°—2°,0 »
1 : 2	13°,7 ; 27°,9	5°,33 ; 4°,32	396°—5°,4 »
—	12°,5 ; 27°,9	2,70 ; 2,19	395° - 5°,0 »
1 : 2	13°,0 ; 29°,0	5°,38 ; 4°,29	410°—5°,6 »
—	13°,1 ; 25°,8	2°,71 ; 2°,29	400°—5°,0 »
1 : 3	13°,7 ; 27°,5	3°,08 ; 2,43	456° —7°,1 »
—	13°,7 ; 27°,9	3°,08 ; 2°,40	455°—7°,2 »
1 : 3	13°,4 ; 28°,0	6°,12 ; 4,87	452°—6°,5 »
1 : 4	13°,2 ; 27°,0	3°,04 ; 2,45	450°—6°,4 »
—	12°,7 ; 26°,8	3°,12 ; 2°,51	457°—6°,6 »
1 : 5	13°,0 ; 25°,9	3°,17 ; 2°,58	450°—6°,9 »
1 : 6	13°,5 ; 27°	6°,29 ; 4,84	463° - 8°,1 (1) »

Altre misure sui miscugli di acido tartrico e acido molibdico bianco erano già state pubblicate nella nota preliminare (2) e le riportiamo qua per completezza. La concentrazione costante dell' acido tartrico fu 0,3308 %, lunghezza del tubo 2 dm, onde la incertezza pei poteri rotatori sarebbe ± 1°,5 e ± 0°,25 quella del coefficiente di temperatura (3).

R	t	α	[α]
1 : 1	15,3 ; 25,4	1,84 ; 1,72	280°—1,8 (t-15°)
1 : 2	15,4 ; 25,0	2,71 ; 2,38	413°—5,1 »
1 : 3	14,9 ; 25,4	2,85 ; 2,43	432°—6,1 »
1 : 4	15,5 ; 25,4	2,96 ; 2,55	451°—6,1 »
1 : 5	14,9 ; 25,2	3,08 ; 2,67	466°—6,1 »
1 : 6	14,7 ; 25,4	3,08 ; 2,64	466°—6,2 »

(1) Il valore eccezionalmente elevato del coefficiente di temperatura rende verosimile qualche errore sperimentale alla temperatura più elevata.
(2) Rend. Acc. Lincei, *19*, 1910, 2. (444).
(3) In queste misure, eseguite mediante un altro collaboratore, ritengo che converrebbe ammettere un errore sperimentale un po' maggiore.

Come sí vede, l'andamento è complessivamente lo stesso : si nota qua e là qualche divergenza, per le proporzioni 1 : 2 e 1 : 3 che danno rotazioni rispettivamente un po' più elevata e un po' inferiore a quelle trovate recentemente e che, essendo dedotte da un maggior numero di determinazioni, dobbiamo, ritenere più attendibili, ma in complesso le due serie vanno d'accordo. Dobbiamo solo notare che, di fronte alle oscillazioni constatate nelle recenti esperienze, non è più il caso di attribuire speciale significato alle rotazioni più elevate per i rapporti 1 : 5 e 1 : 6, che altre volte erano state interpretate nel senso di una addizionabilità più spinta dell'acido bianco di fronte al giallo, mentre si tratta, più probabilmente, di divergenze accidentali.

Resterebbe dunque come solo appoggio all'isomeria il diverso valore del potere rotatorio per miscugli di uguale concentrazione, e ciò sopratutto per miscugli più ricchi di acido molibdico; ma ci è riuscito di dimostrare sperimentalmente che questo dipende solo dalla presenza dell'alcool che inevitabilmente si trova nelle soluzioni dell'acido bianco (e, naturalmente, tanto più quanto maggiore è la proporzione di questo) sia che esse si siano preparate per dissoluzione del molibdato di metile, che si scioglie idrolizzandosi, sia, e a lortiori, che si tratti di una soluzione di acido giallo nell'alcool metilico concentrato, (ove esso, a differenza di quando è quasi assoluto, si scioglie in grande quantità) diluita poi con acqua.

Si è infatti polarizzato alcuni miscugli di acido tartrico e molibdico giallo in presenza dell'8 $^0/_0$ in volume di alcool metilico a 98 (riferito al volume totale), e anche gli stessi aggiunti di H_2O_2.

Trattandosi di verifiche, ci si è limitati ad operare a temperatura ordinaria (determinandola però direttamente nel liquido contenuto nel tubo alla fine delle letture). Concentrazione dell'ac. tartrico 0,3306 $^0/_0$ v., lunghezza del tubo 2 dm. Sotto R stanno i rapporti $C_4H_6O_6$: Mo O_3 : H_2O_2 ; le altre intestazioni hanno il significato solito: solo è da osservare che gli (α) sono già ridotti a 15^0 mediante i coefficienti di temperatura determinati pei miscugli con acido bianco, e pei miscugli con H_2O_2 di cui più oltre.

R	t	α	[α]
1:1	14°,5	1°,90	286°
1:2	13°,6	2°,67	397°
1:3	14°,7	2°,83	426°
—	—	—	—
1:2:1	13°,1	3°,43	501°
1:3:1	15°,8	3°,55	508°

Un paragone dei numeri avuti con quelli a pag. 53 pei miscugli molibdotartrici, e a pag. 31 per quelli con acqua ossigenata, mostra che realmente l'alcool ha determinato il notevole abbassamento del potere rotatorio. Altre esperienze si sono fatte con acido molibdochinico, e i risultati, che saranno riferiti più oltre, hanno portato alla stessa conclusione.

Infine altre esperienze fatte recentemente hanno risolto la questione in modo definitivo. Si è cioè determinato parallelamente il potere rotatorio di due preparati di acido molibdotartrico, ottenuto sciogliendo in ac. tartrico l'ac. molibdico una volta sotto la forma di biidrato giallo, l'altra di monoidrato bianco. Questo si era preparato dal giallo per digestione prolungata con acqua in stufa a 98°, e cioè in assenza completa di alcool metilico. Si operò pesando esattamente in due tubi chiudibili alla lampada, quantità all'incirca uguali di acido molibdico giallo macinato finissimamente in mortaio di agata, convertendolo nell'un caso in acido bianco per digestione prolungata con acqua in stufa a 98°, e nell'altro, lasciandolo tal quale, aggiungendovi poi quantità proporzionali di soluzione normale di ac. tartrico con buretta verificata, infine tanta acqua da pareggiarne esattamente la concentrazione, chiudendo poi i tubi alla lampada, e conservandoli al riparo della luce, (agitandoli di frequente), sino a dissoluzione completa.

Nelle soluzioni di ac. tartrico il molibdico giallo si scioglie con facilità, ma quello bianco, meno reagibile, stenta assai più, onde ci si dovette limitare al rapporto 2 $C_4H_6O_6 : MoO_3$, pel quale, alla temperatura ambiente di 11°, la dissoluzione è completa anche per l'acido bianco dentro una sessantina di ore. Non si volle scaldare, per evitare sia una possibile isomerizzazione sia una parziale riduzione

con inazzurrimento del liquido, che avrebbe reso impossibili le misure polarimetriche. Di una delie due soluzioni (quella coli' acido bianco) si determinò poi la densità a due temperature, (con picnometro Sprengel di 20 cc.), e in base a questa si calcolò la concentrazione in volume della soluzione iniziale, e delle altre che ne furono preparate per diluizione con pipette e palloncini verificati. Per avere maggiori termini di confronto, il potere rotatorio fu determinato rispetto a due lunghezze di onda diverse, e cioè quella della luce gialla del sodio, e quella della luce verde (col centro intorno a $\lambda = 534$) ottenuta filtrando la luce Auer attraverso cloruro ramico e cromato potassico, sec. Landolt (Optisches Drehungsverm., II Aufl., 384); si operò in ogni caso a due temperature diverse col solito dispositivo.

Ecco i numeri ottenuti :

Gr. 1,0749 di ac. molibdico giallo furon convertiti in bianco con digestione con aq., e addizionati di 23,89 cc. ac. tartrico. Peso totale 57,575. Densità (riferita all'aq. a 3°) = 1,0277 a 13°,8, e 1,0247 a 24°,5. Se ne calcola la concentrazione dell'ac. tartrico = 3,093°/₀ p. e 3,200°/₀ v. a 12° (temperatura ambiente). Da questa soluzione (che chiameremo I) si prepararono per diluizione a volume le soluzioni II (c = 2,082), III (c = 1,0380), IV (c = 0,5177), V (c = 0,2581) [1].

Le osservazioni polarimetriche sono riportate, coi simboli consueti, nella seguente tabella:

LUCE GIALLA.

	t	α	[α]
I	11°,6 ; 27°,6	12°,14 ; 11°,57	187,9—0,56(t-15°)
II	11°,5 ; 27°,3	7,92 ; 7°,52	188,1—0,61 »
III	11°,5 ; 28°,2	4,01 ; 3°,78	190,9—0,66 »
IV	11°,7 ; 27,2	2,02 : 1,90	192,6—0,75 »
V	11°,3 ; 24,7	1,00 ; 0,94	190,5—0,87 »

[1] Naturalmente, le ultime decimali valgono solo come cifre di calcolo.

LUCE VERDE

	t	α	[α]
I	11,2 ; 27,2	15,74 ; 14,80	242,5—0,89(t-15°)
il	11,4 ; 27,2	10,32 ; 9,77	242,8—0,84 »
iII	11,8 ; 28,4	5,20 ; 4,89	247,3—0,88 »
IV	11,4 ; 27,2	2,63 ; 2,44	249,8—1,16 »
V	11,5 ; 24,2	1.30 ; 1,20	246,1—1,48 »

Gr. 1,0204 di ac. moliblico giallo furono addizionati di 22,68 cc. ac. tartrico N, e portati a un peso di 54,633. La soluzione limpida ottenuta, che doveva avere la stessa concentrazione della precedente I, fu diluita allo stesso modo, ottenendo così le corrispondenti soluzioni II a V, di cui seguono le polarizzazioni.

LUCE GIALLA

	t	α	[α]
I	12°,0 ; 27°,3	12,07 ; 11,45	186,7—0,63(t-15°)
II	12°,2 ; 25°,3	7,91 ; 7,59	188,3—0,58 »
III	12°,3 ; 26,6	3,98 ; 3,81	190,2—0,57 »
IV	12,4 ; 29,2	2,01 ; 1,89	192,3—0,69 »
V	12,0 ; 29,8	0,99 ; 0,92	189,7—0,71 »

LUCE VERDE

	t	α	[α]
I	12°,0 ; 30,2	15,46 ; 14,40	238,9—0,91(t-15°)
II	12,2 ; 25,4	10,30 ; 9,86	245,1—0,80 »
III	12,2 ; 26,6	5,22 ; 4,94	248,8—0,93 »
IV	12,3 : 29,2	2,61 ; 2,43	249,3—1,03 »
V	12,1 ; 29,2	1,31 ; 1,18	249,7—1,47 »

Come si vede, i poteri rotatori sono praticamente identici per i due acidi molibdobitartrici, le divergenze osservate potendo ricondursi ad errori di osservazione, tanto più che sono irregolarmente ripartite nei due sensi. Anche la dispersione rotatoria è sensibilmente uguale nei due casi, onde al giorno d'oggi occorre concludere che i composti dell'acido tartarico col molibdico giallo o col bianco non si differenziano fra loro sotto il riguardo del potere rotatorio, ottenendosi, secondo ogni verosimiglianza, in ogni caso lo stesso individuo chimico.

Analoghe esperienze si sono fatte con dissoluzioni di acido bianco e di giallo in acido malico ed in chinico; ma la dissoluzione dell'acido bianco è in questi casi assai più lenta, e si ottengono in ogni caso soluzioni ancora torbide, oppure già inazzurrite, quindi poco adatte all'osservazione polarimetrica. I risultati che si hanno sono perciò solo approssimati, e se anche nel loro complesso dimostrano che non c'è una differenza sistematica fra i due acidi molibdici, sono però troppo poco esatti per essere riportati, onde ci contentiamo di accennare al risultato generico.

Nello stesso senso sono da interpretarsi altre esperienze, su cui fu già riferito in via preliminare [Rend. Acc. Lincei, 19, 2, 1910 (448)].

Si è cioè voluto vedere se fra gli acidi molibdici che si liberano da sali alcalini di diverso tipo esiste una differenza che possa essere riconoscibile al diverso ammontare di cui esaltano l'attività dell'acido tartrioo. Per ciò, a una soluzione diluita di quest'ultimo si aggiungeva una quantità pesata del molibdato in esame e tale che si avesse una molecola MoO_3 per ognuna di $C_4H_6O_6$, e poi tanto HCl titolato da superare di pochissimo (5 %) la base contenuta nel molibdato, di cui si era fatta prima l'analisi, totale, o in parte se vi erano sufficienti garanzie di purezza. Coll'aggiunta di HCl il molibdato, anche se rimasto parzialmente indisciolto, si scioglieva con facilità, e si otteneva cosi una soluzione contenente, oltre a un cloruro alcalino variabile, acidi molibdico e tartrico in rapporto equimolecolare e a concentrazione costante per tutta la serie; quindi una variazione un po' notevole dell'attività ottica non poteva che essere dovuta a una diversità nella natura dell'acido molibdico. Furono sperimentati i seguenti sali:

I. Paramolibdato ammonico di Merck (pro analysi) di cui gr. 0,8524 lasciarono 0,6964 di MoO_3 pari a 81,7 %. Di questo

gr. 4,57, finamente polverizzati, furono aggiunti a 50 cc. di tartrico N, versativi 45 cc. di HCl N/2, e infine portato a 100 cc. Si polarizzò questo liquido, che era dunque al 3,75 % v. di acido tartrico, e poi lo si diluì sino a essere solo 0,33 % polarizzando ancora.

II. Molibdato acido di ammonio, quale si precipita facendo passare a lungo una corrente di vapore nella soluzione bollente dell'ordinario paramolibdato [1], e che aveva sensibilmente la composizione $3(NH_4)_2O,8MoO_3, 4H_2O$ come risulta da queste analisi:

Gr. 0,8542 lasciano per calcinazione 0,7126 MoO_3.

Gr. 0,9934 danno per distillazione l'ammoniaca equivante a 8,52 cc. di acido solforico N/2; gr. 0,9117 idem a 7,87 di acido.

Se ne deduce:

	Trovato	Calcolato
MoO_3	83,5	83,4
NH_3	7,30; 7,35	7,40

Di questo, gr. 4,31 furono aggiunti a 50 cc. tartrico normale, sciolti coll'aiuto di 40 cc. di HCl N/2, e portati a 100 cc. Dopo polarizzazione furono diluiti come sopra e ancora polarizzati.

III. Trimolibdato potassico, preparato da una soluzione di K_2MoO_4 Kahlbaum con la quantità voluta di acido cloridrico. Gli aghetti fini così ottenuti furon lavati più volte per decantazione e poi raccolti e asciugati. Data la facilità con cui questo composto si ottiene non fu analizzato, ma ci si contentò di determinarne l'acqua, che fu trovata 12,3 %. Di esso gr. 5,00 furono aggiunti a 50 cc. di acido tartrico normale e poi 34 cc. di HCl N/2, e la soluzione portata a 100 cc.: si polarizzò e si diluì come le altre volte.

Ecco i risultati per le soluzioni concentrate. Le intestazioni hanno il significato solito. La lunghezza del tubo polarimetrico fu di 2 dm.

Ecco ora quelli delle soluzioni diluite (ancora in tubo da 2dm)

N. del preparato	t	α	[α]
I	14°,6 ; 26°,8	25°,60 ; 23,69	341°—2°,1 (t-15°)
II	14°,2 ; 27°,4	23°,90 ; 22°,12	326°—2°,0 »
III	14°,9 ; 23°,8	24°,68 ; 22°,57	329°—2°,0 »

(1) È un metodo di depurazione dell'acido molibdico consigliato da Hundeshagen, Z. anal. Ch., 28, 166.

Oltre i preparati precedenti se ne esaminò, come « normale », uno (contradistinto col numero IV) dove l'acido molibdico era stato ottenuto in soluzione dall'ortomolibdato sodico Kahlbaum colla quantità necessaria di HCl.

N. del preparato	t	α	[α]
I	14°,5 ; 27°,5	2°,01 ; 1°,81	303° − 2°,3 (t-15°)
II	14°,4 ; 27°,5	2°,01 ; 1°,80	303° − 2°,4 »
III	15°,2 ; 28°,9	1,96 ; 1,80	298° − 1°,7 »
IV	13°,3 ; 25°,2	2,05 ; 1,85	306° − 2°,5 »

Come si vede, nelle soluzioni concentrate si osservano differenze non trascurabili, ma poichè esse si vanno riducendo assai nelle diluite, sembra più logico ricondurle alla diversa natura dei cationi e alla incompleta ionizzazione, e concludere che questo esame ottico non rivela diversità fra gli acidi molibdici di diverse provenienze.

In relazione a questi studi sugli acidi polimolibdotartrici si sono fatte alcune osservazioni intorno ai polimolibdotartrati alcalini. Si sa, dagli studi del Rosenheim, che i tartrati alcalini sciolgono l'acido molibdico in proporzioni poco superiori al rapporto $Me_2C_4H_4O_6 : MoO_3$, e che solo per via indiretta (p. es., mescolando una soluzione di bimolibdato sodico con una di acido tartrico) si può ottenere un sale più ricco di MoO_3, che è stato oggetto di estese misure polarimetriche per opera di H. Grossmann [1] ma che non si è finora preparato allo stato solido.

Si è voluto quindi vedere che cosa succede mescolando un tartrato alcalino con una soluzione di acido molibdico (o un molibdato con acido tartrico), in proporzioni diverse. I saggi, eseguiti in questi ultimi tempi, sono stati fatti in modo (mescolando le soluzioni titolate in proporzioni opportune, e poi portando a volume) che il miscuglio risultante avesse in ogni caso la solita concentrazione di 0,3306 % v. rispetto all'acido tartrico, e, trattandosi di seguire semplicemente l'andamento del potere rotatorio col variare della quantità di acido molibdico, ci si è limitati ad una sola serie di letture, a tem-

(1) Ber. *88*, 1906, (3886).

peratura ambiente. Nella tabella seguente riportiamo, ordinate secondo la quantità crescente di acido molibdico, tutte le determinazioni relative al sale sodico: nella prima colonna è indicata la composizione del miscuglio mediante quella delle soluzioni adoperate, le formule separate dal segno + corrispondendo ad altrettante soluzioni diverse. Si usò il tubo da 4 dm.

Composizione	t	α	[α]
$Na_2MO_4+C_4H_6O_6$	15°,3	5,37	406°
$Na_2C_4H_4O_6+MoO_3$	16°,9	5,30	402°
$Na_2C_4H_4O_6+1,12MoO_3$	16°,3	5,67	429°
» $+1,25MoO_3$	14°,2	6,02	455°
» +1,50 »	15°,3	6,09	460°
» +1,75 »	16°,0	5,86	443°
» +2,00 »	16°,2	5,52	418°
$C_4H_4O_6+Na_2O(MoO_3)_{2,12}$	14°,8	5,57	421°
$Na_2MoO_4+C_4H_6O_6+1,12MoO_3$	15°,8	5,48	417°
$Na_2C_4H_4O_6+2,24MoO_3$	16°,8	5,31	401°
» +3,37 »	17°,7	5,17	391°
$C_4H_6O_6+Na_2O(MoO_3)_{2,12}+1,12MoO_3$	14°,7	5,22	395°
» » +2,24 »	16°,3	5,40	408°
» » +3,37 »	16°	5,78	437°

Nella tabella seguente sono poi riportate le analoghe determinazioni eseguite sui sali potassici.

Composizione	t	α	[α]
$C_4H_6O_6+K_2MoO_4$	15°,7	6,15	465°
$K_2C_4H_4O_6+MoO_3$	16°,8	6,11	462°
» $+1,12MoO_3$	15°,7	6,75	510°
» »	14°,8	6,78	509°
» $+1,25MoO_3$	16°,5	6,94	525°
» +1,50 »	16°,5	7,16	541°
» +1,75 »	17°,4	6,74	509°
» +2,00 »	17°,2	6,31	477°
» +2,25 »	13°,9	6,28	475°
» +3,37 »	14°,2	5,95	450°

Dall'insieme di questi risultati si possono trarre le conclusioni seguenti. Anzitutto, il potere rotatorio delle soluzioni (e quindi, la natura dei composti che vi si formano) dipende solo dalle proporzioni relative dei componenti, e non dall'ordine in cui sono aggiunti o dal modo con cui sono salificati i vari acidi nelle soluzioni separate. Se perciò, come altri ha trovato, una soluzione di tartrato alcalino non scioglie acido molibdico oltre il rapporto equimolecolare, ciò dipende solo dalla lentezza della reazione eterogenea che, in liquidi concentrati, dovrebbe condurre alla formazione ulteriore di bimolibdotartrato alcalino, e non dalla particolare costituzione dei vari composti che si formano o dovrebbero formarsi, conclusione di cui finora mancava la prova sperimentale. Fin da principio, quindi, si stabilisce in ogni caso l'equilibrio definitivo, e in questo sono pienamente confermate le precedenti osservazioni, riportate nella nota preliminare ai Lincei, dove si constatò che il potere rotatorio iniziale dei miscugli di acido molibdico e tartrato sodico non varia neppure dopo due mesi in modo notevole; mentre l'altra osservazione quivi fatta, che il potere rotatorio può dipender dal modo di preparazione, non può mantenersi perchè, anzi che su dirette misure sperimentali, era basata solo sul confronto dei nostri valori con altri della letteratura che si riferivano a soluzipni di diversa concentrazione e perciò non paragonabili.

Secondariamente, si vede che i poteri rotatori dei sali potassici sono in ogni caso superiori a quelli pei corrispondenti sodici. E questo estende e conferma quanto si sapeva già sull'argomento nel caso dei sali più poveri di acido molibdico: risulta infatti dalle misure del Rosenheim che il monomolibdotartrato potassico ha sempre rotazioni superiori a quelle del monomolibdotartrato sodico di concentrazione corrispondente.

A parte questo, l'andamento dei poteri rotatori col crescere della quantità di acido molibdico è perfettamente parallelo nei due casi, mostrando così che si tratta essenzialmente di azioni fra gli anioni, ossia fra i vari complessi molibdotartrici.

Vediamo infatti che quando si aumenta la quantità di acido molibdico oltre il rapporto che corrisponde all'anione monomolibdotartrico il potere rotatorio va gradualmente aumentando sino a un massimo che, cogli intervalli scelti, si presenta pel rapporto 1 : 1,5, dopo di che diminuisce, se anche di poco, per ogni aggiunta ulteriore,

salvo a tornare ad aumentare nn po' nel caso dei sali sodlci, quando l'acido molibdico si trova in grande eccesso.

Non è facile darne una spiegazione esauriente. Per aggiunta di acido molibdico ai monomolibdotartrati devon tendere a formarsi, anche in soluzione diluita, quei bimolibdotartràti di cui è accertata la esistenza nelle soluzioni più concentrate dove si distinguono per poteri rotatori eccezionalmente grandi: è questo spiegherebbe la prima ascesa d (α). Se in seguito non la si vede continuare, ma piuttosto cedere il luogo a una diminuzione, ciò può esser dovuto all'azione dell'acido molibdico che resta non combinato per la dissociabilità del complesso bimolibdotartrico, e che quindi libera una parte dell'acido bimolibdico (che è assai meno attivo dei suoi sali, come risulta anche dalle misure riportate in questa nota). L'acido molibdico, in altre parole, agirebbe piuttosto decomponendo il molibdosale complesso che addizionandosi ad esso, e solo quando esso è in forte eccesso si tornerebbe ad osservare una ascesa del potere rotatorio dovuta alla formazione di acido trimolibdico.

Per dimostrare con calcoli quantitativi che questa interpretazione è la vera sarebbe necessaria la conoscenza di una serie di costanti di equilibrio, poteri rotatori di anioni e di molecole neutre, ecc., che le nostre attuali cognizioni sulla chimica fisica dell'acido molibdico sono incapaci di fornirci; ma ad ogni modo non vedo quale altra interpretazione potrebbe render conto, almeno qualitativo, dei risultati sperimentali, i quali mostrano ad ogni modo che nei miscugli di acido molibdico, tartrico ed alcali anche in rapporti stechiometrici bisogna ammettere degli equilibri assai complicati.

Come si sa, l'acido tartrico non è il solo con cui l'acido molibdico si unisce per dare complessi: esso ne forma in generale con tutti gli ossiacidi e in particolare, fra quelli attivi, a cui può applicarsi questo nostro metodo di indagine polarimetrica, col malico e col chinico.

Ad essi pure abbiamo quindi esteso i nostri studi.

Nel caso dell'acido malico, si è anzitutto esaminato come ne varia il potere rotatorio per aggiunta di quantità crescenti di acido molibdico giallo e di bianco.

L'acido malico era un preparato di Merck, privo di ceneri, ma

un po' umido, di cui si determinò il titolo acidimetricamente. La sua concentrazione fu costantemente di 0,267 %, e i risultati ottenuti sono segnati, nel caso dell'acido molibdico giallo, nella seguente tabella, dove le intestazioni delle colonne hanno il significato già spiegato a proposito degli acidi molibdotartrici. Le incertezze sono di $\pm$ 0°,93 per il potere rotatorio e di $\pm$ 0°,15 per il coefficiente il temperatura, essendo 4 dm la lunghezza del tubo polarimetrico.

R	t	α	$[\alpha]_D$
1 : 1	13°,0 ; 28°,7	1,49 ; 1,37	139°,4—0°72 (t-15°)
1 : 2	12°,8 ; 29°,2	4,25 ; 3,43	390°,3—4°7 »
1 : 3	12°,6 ; 27°,8	4,33 ; 3,59	397°—4°,6 »
1 : 4	12°,6 ; 26°,6	4,17 ; 3,58	383°—3°,9 »

Ecco gli analoghi risultati nel caso dell'acido molibdico bianco la concentrazione dell'acido malico era la stessa, e uguali, perciò, le incertezze.

R	t	α	$[\alpha]_D$
1 : 1	12°,5 ; 26°,6	1,45 ; 1,36	135°—0°,6 (t-15°)
1 : 2	12°,5 ; 28°,5	4,12 ; 3,33	376°,7—4°,7 »
1 : 3	12°,7 ; 28°,5	4,09 ; 3,34	383°,8—4°,4 »

Dalle tabelle risulta che l'andamento dei poteri rotatori è perfettamente simile nei due casi, solo essendo un poco inferiori nel caso dell'acido molibdico bianco. Ma questa diversità si può spiegare senza fatica col contenuto in alcool delle sue soluzioni, onde possiamo dire che anche a questo modo viene confermata la uguaglianza dei derivati che si ottengono dai due acidi, e, se vogliamo attribuire ogni valore singolare del potere rotatorio ad un diverso composto (come sembra logico, e come si è sinora usato da tutti coloro che ci hanno preceduti in questi studi) occorre dedurne che nei miscugli più ricchi di acido molibdico questo può dare coll'acido malico i due complessi $C_4H_6O_5$, MoO_3 e $C_4H_6O_5$, $2MoO_3$, oltre cui non si ha addizione. Di ambedue di essi si conoscono i sali, come risulta

dalla letteratura chimica: esiste poi anche un acido più ricco di acido malico, cioè $2C_4H_6O_5$, MoO_3, coi sali relativi, il cui studio non rientrava nell'ambito delle presenti ricerche, intese solo a stabilire il limite superiore di addizionabilità dell'acido molibdico.

Analoghe determinazioni sui poteri rotatori dei miscugli di acido molibdico e malico sono già state eseguite dall'Itzig ([1]) il quale pei miscugli $C_4H_6O_5$, 1,08 MoO_3 e $C_4H_6O_5$, 1,437 MoO_3 ha trovato a 22° un (α) rispettivamente di 154,8 e 238, (essendo 0,7859 la concentrazione °/₀ v. dell'acido malico), e 321,6 pel miscuglio $C_4H_6O_5$, 2,16 MoO_3 (essendo C = 0,5306). Questi numeri, ridotti a 15 coi nostri coefficienti di temperatura, concordano discretamente coi nostri, senza pur tuttavia coincidervi interamente: ciò può dipendere dalla concentrazione diversa, la quale ha molto influenza in questo caso, ma può anche dipendere in parte dalla differenza dei preparati. Avendo infatti ripetuto recentemente alcune di queste determinazioni con un preparato di Kahlbaum, si sono ottenuti i seguenti risultati, essendo al solito 0,267 la concentrazione dell'acido malico (stabilita acidimetricamente), e con un tubo di 4 dm.

	t	α	[α]
$C_4H_6O_5 : MoO_3$	14,7	1,26	118°
$C_4H_6O_5 : 2MoO_3$	14,4	3,90	365°

Come si vede, si han differenze non trascurabili; disgraziatamente non era più a nostra disposizione l'antico preparato di Merck per procedere a prove ulteriori. Non si è creduto per ora di approfondire ulteriormente la questione, tanto più che risulta confermato ad ogni modo l'ordine di grandezza dei poteri rotatori: basti avere segnalato il fenomeno, ricordando pure che, secondo quanto han trovato gli osservatori precedenti, il comportamento ottico dei complessi molibdomalici è nel suo insieme assai più irregolare di quello dei molibdotartrici.

Passiamo alle determinazioni con acido chinico. Questo era un preparato di Kahlbaum, senza ceneri, la cui umidità (quasi del 2 °/₀) fu determinata essiccandolo sino a peso costante su anidride fosfo-

([1]) Ber., *34*, 2398.

rica, e di cui si controllò pure la purezza acidimetricamente. Una soluzione all'8,57 % diede $\alpha = 44^{0}.2$ (valore praticamente indipendente dalla temperatura, poichè l'angolo osservato cala di 0,01, cioè di una quantità che rientra negli errori sperimentali, fra 13° e 28°), e lo stesso valore diede una al 4,307 % v: questi numeri si accordano bene con quelli trovati da altri sperimentatori (1).

Anche il potere rotatorio dei complessi dell'acido chinico col molibdico varia pochissimo colla temperatura (diminuendo dell'1 %, o meno, per un grado di aumento), onde ci si limiterà a riportare i poteri rotatori ricalcolati per la temperatura di 15° : si usò per lo più un tubo di 2 dm., e la concentrazione dell'acido chinico era di 0,855 % v, ciò che, coll'errore sperimentale ammesso, porta a un'incertezza nei poteri rotatori di ± 0,6, in valore assoluto.

Ecco i risultati ottenuti coll'acido molibdico giallo:

$C_7H_{12}O_6:MoO_3$	1 : 0,5	1 : 1	1 : 1,5
(α)	— 71°,0	— 63°,9	— 61°,0

ed ecco quelli coll'acido bianco:

$C_7H_{12}O_6:MoO_3$	1 : 0,5	1 : 1	1 : 1,5
(α)	— 67°,6	— 62°,3	— 60°,1

Da questi numeri sembra emergere anzitutto la esistenza di due composti, nelle proporzioni di due molecole di acido chinico per una molecola (a formula semplice) di acido molibdico nell'un caso, e a molecole uguali nell'altre, oltre il qual rapporto non sembra che abbia luogo azione ulteriore. Si osserva poi la solita differenza fra i composti coll'acido giallo e quelli col bianco, i quali ultimi manifestano una rotazione notevolmente inferiore. Secondo quanto si è sopra accennato per gli acidi molibdotartrici la causa dovrebbe ricondursene all'alcool presente nelle soluzioni dell'acido bianco, e se ne è voluto dare una prova diretta, polarizzando miscugli di acido chinico e molibdico giallo in presenza di alcool metilico e anche di etilico, e si è pure esaminato allo stesso modo anche l'acido chinico solo. La concentrazione di quest'ultimo era in ogni caso 0,855 % v., e i risultati sono raccolti nella tabella seguente per l'acido chinico.

(1) Landolt, Optisches Drehungsvermögen, II Aufl., 504

Alcool aggiunto	(α)
CH_4O 20 % v	—41°,1
» 40 »	—39°,5
C_3H_6O 19 »	—41°,0
» 38 »	—40°

Nel caso del miscuglio $2C_7H_{12}O_6$, MoO_3 si ebbero questi risultati :

Alcool aggiunto	[α]
C_4H_4O 8 % v	—64°,0
» 20 »	—59°,7
C_2H_6O 8 »	—65°,0
» 20 »	—60°,3

I numeri mostrano che realmente gli alcooli hanno l'influenza prevista, e non solo il metilico, per il quale si potebbe ancora supporre che avesse una certa azione isomerizzante, ma anche l'alcool etilico, che secondo le esperienze del Rosenheim è privo di qualunque azione sull'acido molibdico. E vediamo inoltre che la stessa influenza viene esercitata sull'acido chinico puro, di cui puro cala il potere rotatorio. Le variazioni che si osservano nel potere rotatorio sono perciò da attribuirsi solo a variazioni nella natura del solvente : ed è il caso di ricordare che gli alcooli abbassano il potere rotatorio anche dell'acido tartrico (1): i complessi molibdici si comportano perciò a questo riguardo come gli acidi organici che ne fanno parte.

Il potere rotatorio dell'acido chinico in presenza di acido molibdico è stato già studiato da Schneider (2) che non si potè spingere oltre il rapporto $2C_7H_{12}O_6$, MoO_3 pel quale trovò (α) = — 59°,9 Il valore è notevolmente inferiore a quelli sopra riportati, ma è da

(1) Landolt, Optisches Drehungsvermögen, II Aufl., 502.
(2) Inaugural Dissertation, 1903.

osservare che la concentrazione nel caso di Schneider è notevolmente superiore (c = 3,8 °/₀ v) a quella usata nel presente lavoro. Si è voluto esaminare un po' più a fondo questa questione, e si è constatato che effettivamente la concentrazione ha una notevole influenza sul potere rotatorio di questi composti, fatto tanto più interessante in quanto che invece la variazione di temperatura, come si è detto, ha una influenza quasi nulla. Il potere rotatorio cala col crescere della concentrazione, e tenendo conto di ciò il risultato di Schneider si accorda cogli attuali ([1]). Nella tabella seguente sono raccolte le misure fatte in proposito: si operò sempre a temperatura ambiente, e alcune delle soluzioni furono preparate direttamente dalle soluzioni titolate di acido chinico e molibdico, altre ottenute da esse per diluizione. Sotto **R** è il rapporto $C_7H_{12}O_6 : MoO_3$; *c* è la concentrazione dell'acido chinico °/₀ v.

Si adoperò un tubo di 2 dm., con che, ammessa la solita incertezza di lettura di $\pm 0°,01$, se ne deduce una incertezza nei poteri rotatori di $\pm 0°,5/c$, la quale infatti corrisponde all'incirca alle oscillazioni che si osservano nell'andamento dei poteri rotatori.

Come si vede, l'aumento di (α) colla diluizione ha luogo in ogni caso, per qualunque rapporto fra acido chinico e molibdico.

R	c	— (α)
2 : 0,75	0,87	66,8
2 : 1	0,87	67,8
2 : 1,12	1,73	66,9
»	»	65,9
»	1,24	67,0
»	1,15	67,8
»	0,88	68,2
»	0,87	70,3
»	0,63	69,8
»	0,45	70,8
1 : 0,84	0,87	66,9
1 : 1,12	1,73	62,5
»	1,24	64,1
»	0,87	64,6

([1]) Anche pel miscuglio $C_7H_{12}O_6$, $UO_2N_2O_6$,4NaHO Schneider ha trovato un notevole aumento del potere rotatorio col crescere della diluizione

***

Nella prima Nota su questo argomento si è esaminata l'azione dell'acqua ossigenata sul potere rotatorio degli acidi molibdotartrici e dei loro sali, traendone la conclusione che esistono pure dei complessi permolibdotartrici; si è anche osservato che il potere rotatorio di quelli ottenuti dall'acido molibdico bianco è minore di quelli derivanti dall'acido giallo, differenza che, peraltro, in seguito alle attuali osservazioni, deve farsi dipendere dal contenuto alcoolico delle prime soluzioni. Adesso abbiamo voluto eseguire qualche altra osservazione sullo stesso argomento, allo scopo soprattutto di vedere se un eccesso di acqua ossigenata dà origine a permolibdotartrati di un tipo diverso, cioè più ricchi in ossigeno attivo, o se ha una azione demolitrice su la molecola. E abbiamo pure esteso simili ricerche ai complessi cogli acidi malico e chinico, coi quali poco o nulla si era sperimentato in precedenza.

Si è perciò anzitutto determinato il potere rotatorio di miscugli di acido tartrico e molibdico in proporzioni diverse e con diverse quantità di acqua ossigenata. Se anche taluni di questi miscugli erano già stati esaminati col vecchio polarimetro, valeva sempre la pena di riesaminarli col sussidio del polarimetro Lippich, che consente una precisione assai maggiore.

I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella.

Nella prima colonna, R, è indicato il rapporto molecolare $C_4H_6O_6 : nMoO_3 : mH_2O_2$. Le altre hanno il significato consueto. Lunghezza del tubo polarimetrico 2 dm., concentrazione del $C_4H_6O_6$ = 0.3306 °/₀ v. e quindi incertezza di $\pm$ 1°,5 pel potere rotatorio, $\pm$ 0°,25 pel suo cofficiente di temperatura (salvo i casi in cui, per essersi fatte le letture a due temperature differenti fra loro di pochi gradi, la incertezza del coefficiente di temperatura è corrispondentemente maggiore).

I miscugli dove l'acqua ossigenata è contenuta in proporzioni inferiori al MoO_3 si conservano male, si inazzurriscono rapidamente, evidentemente perchè l'acido permolibdico fa da induttore nella reazione fra gli acidi tartrico e molibdico: di essi, perciò, si sono fatte le due letture a temperature poco diverse dall'ordinaria, e anzi nel caso del rapporto 1 : 4 : 1 se ne potè fare una sola.

che egli ha attribuito a fenomeni di idrolisi; ma secondo le osservazioni attuali sembra più probabile che si tratti di una proprietà generale di questi composti dell'acido chinico.

R	t	α	(α)
1 : 2 : 1	12°,1 ; 15°,5	1,75 ; 1,68	512°—5°,6 (t-15°)
1 : 2 : 4	12°,5 ; 28°,5	1,44 ; 1,32	215°—1°,1 »
1 : 2 : 7	13°,1 ; 28°	0,41 ; 0,37	61°—0°,4 »
1 : 3 : 1	13°,1 ; 16°,4	3,60 ; 3,47	532°—6°,0 »
1 : 3 : 2	12°,9 ; 16°,4	3,46 ; 3,37	514°—3°,9 »
1 : 3 : 3	12°,6 ; 26°,4	3,13 ; 3,07	472°—0°,7 »
1 : 3 : 6	12°,5 ; 28°,3	1,14 ; 0,99	169°—1°,4 »
1 : 4 : 1	18°,3	3,45	(522°)
1 : 4 : 2	13°,5 ; 18°,3	3,40 ; 3,36	513°—1°,2 »
1 : 4 : 3	13°,5 ; 28°,5	2,90 ; 2,84	437°—0°,6 »
1 : 4 : 8	13°,2 ; 28°,9	0,88 ; 0,76	130°—1°,1 »

Esaminando i risultati ottenuti, apparisce assai degno di nota che le prime aggiunte di acqua ossigenata conducono a un aumento del potere rotatorio di fronte a quello dell'acido molibdotartrico originale, perchè ciò esclude che essa abbia fin da principio un'azione demolitrice, togliendo MoO_3 al complesso organico, ciò che avrebbe per conseguenza di abbassare, non di innalzare il potere rotatorio.

Questa conclusione è stata confermata da altre determinazioni, eseguite durante la redazione di questa nota, colle quali si è anche inteso di stabilire le posizioni dei massimi di rotazione. 1 valori ottenuti sono riportati nella tabella seguente: la concentrazione dell'acido tartrico fu mantenuta costante al solito valore di 0,3306 %, e ci si contentò di fare una sola serie di letture alla temperatura ambiente: ad essa pure si riferisce il valore di (α), che non è stato riportato a 15°.

R	t	α	(α)
1 : 1 : 1	12°,7	1,53	231°
1 : 1,5 : 0,75 (¹)	13°,4	5,41	409
1 : 1,5 : 1,25 (¹)	12°,7	4,70	348°
1 : 2 : 0,75	12°,2	3,41	516°
1 : 2 : 1	14°,5	3,40	514°
1 : 2 : 1	13°,1	3,74	565
1 : 2 : 1,25	11°,9	3,26	493°
1 : 2 : 1,5	11°,8	3,04	460°
1 : 2 : 2	12°,1	2,59	391°
1 : 3 : 0,38	13°,0	2,95	446°
1 : 3 : 0,50	13°,1	3,11	471°
1 : 3 : 0,63	12°,8	3,15	476°
1 : 3 : 0,89	14°,3	3,24	490°
1 : 3 : 1	14°,2	3,47	524°
1 : 3 : 1,25	12°,6	3,52	532°
1 : 3 : 1,75	11°,7	3,48	526°
1 : 3 : 2	13°,2	3,24	490°
1 : 4 : 1	13°,5	3,49	528°

Nella polarizzazione di queste soluzioni (che furono preparate aggiungendo per ultima l'acqua ossigenata al miscuglio dei due acidi, e portate al polarimetro subito dopo) si osserva che spesso il potere rotatorio non assume subito il valore definitivo, ma varia abbastanza notevolmente, per lo più in senso positivo. Nell'ultima colonna, Δ (α), sono registrate le differenze osservate fra l'inizio delle osservazioni, e il momento in cui la rotazione non sembrava variar più, stadio che non sempre si era sicuri di aver raggiunto, poichè spesso sopravveniva l'inazzurrimento della soluzione, che la rende totalmente opaca alla luce del sodio. Non si è fatto per ora uno studio più minuto del fenomeno, dovuto senza dubbio al fatto che l'H_2O_2 che si addiziona è, praticamente, un non-elettrolito: sembra tuttavia che esso si manifesti con particolare intensità pei miscugli $C_4H_6O_6 : 2MoO_3$, sopratutto là dove il rapporto fra acido molibdico e acqua ossigenata

(¹) In questo caso si usò per svista una concentrazione doppia dell'ordinario.

è diverso da $2MoO_3 : H_2O_2$. A causa di questa variabilità non può attribuirsi ai poteri rotatori osservati un valore assoluto (come infatti si constata qualche discordanza nel loro andamento col crescere della quantità di H_2O_2) ma devon purtuttavia considerarsi esatti in quanto concerne l'ordine di grandezza e sufficienti per trarne qualche conclusione.

In particolare, può ritenersi dimostrata la esistenza di due peracidi $C_4H_6O_6$, MoO_3, H_2O_2 e $C_4H_6O_6$, $2MoO_3$, H_2O_2, con un potere rotatorio (nella concentrazione sperimentata) di 230° e 515° circa, mentre resta dubbio se le polarizzazioni osservate pei rapporti 1:2:2 e 1:3:2 e 1:3:3 possano farsi corrispondere ad altri composti, o non debbano piuttosto interpretarsi come dovute all'equilibrio di dissociazione del composto 1:2:1 che verrebbe demolito dall'eccesso di acqua ossigenata.

Ad ogni modo, in presenza dell'attuale esteso materiale sperimentale, non si trova ragione di ammettere la esistenza di composti oltre il rapporto 1:3:3, e bisogna limitare in questo senso le conclusioni tratte dai risultati preliminari ([1]) dove le variazioni del potere rotatorio nei miscugli $C_4H_6O_6$, n(MoO_3, H_2O_2) sembravano accennare a composti 1:4:4 ovvero 1:4:5.

A commento dei presenti risultati, merita esser ricordato che, anche nel caso più semplice dei permolibdati, risulta dagli studi di Muthmann e Nagel ([2]) la tendenza a formarsi sali poliacidi ove solo una parte del MoO_3 è perossidato: così $3(NH_4)_2O$, $5MoO_3$, $2MoO_4+6H_2O$ e K_2O, $2MoO_3$, MoO_4+3H_2O; tutti fenomeni che evidentemente devono stare in relazione con quella costituzione dell'acido molibdico, su cui adesso studia genialmente il Rosenheim.

Informazioni utili su questo argomento potrebbero ottenersi dalla preparazione allo stato solido di qualche sale di questi peracidi complessi, qualora si arrivi a superare l'ostacolo della facile decomponibilità, già osservata in precedenza ([3]), e della grande solubilità, che ha assai ostacolato anche la preparazione dei molibdotartrati identificati otticamente dal Rosenheim e dal Grossmann.

Continuando l'esame delle tabelle precedenti, si vede che quando il rapporto $MoO_3 : H_2O_2$ ha raggiunto o superato il valore 1:2 il potere rotatorio discende in ogni caso a valori assai bassi, e questo

([1]) Gazz. Chim. It. *40*, 1910, 2, (241-252).
([2]) Zeit. Anorg. Ch., 17, 1898 (73-81).
([3]) Gazz. Chim. It., *40*, 1910, 2 (54).

sembra accennare alla demolizione del complesso fortemente attivo con formazione di acido MoO_3, $2H_2O_2$ libero (il quale, come risulta dagli stupi termochimici di Pissarjewski [1], è assai stabile e non ha tendenza a trasformarsi per idrolisi in MoO_3, H_2O_2) che sarebbe così incapace a far parte di acidi complessi. Si ha, anche in questo, un parallelismo con quanto si osserva coi permolibdati più ricchi in ossigeno attivo, che sono pochissimo stabili [2].

Per quanto riguarda il comportamento dell'*acido malico* di fronte al permolibdico, si riportano nella seguente tabella i risultati di alcune misure eseguite recentemente con acido malico di Kahlbaum. Si usa in ogni caso il tubo di 4 dm., e la conc. dell'acido malico si aggirò sempre intorno al 0,3 %: non fu sempre identica, perchè le osservazioni furono eseguite a due riprese. Nella tabella è indicato con R il rapporto $C_4H_6O_5 : MoO_3 : H_2O$, con t la temp. di osservazione, con c la conc. % v. del malico, con [α] il potere rotatorio riferito a quest'ultimo: l'angolo di rotazione letto è stato omesso come superfluo.

R	t	c	(α)
1 : 1 : 0,5	12°,9 a 25°	0,321	+71,7'—0,52 (t–15°)
1 : 1 : 1	16°,5	»	—12°,5
1 : 1 : 1	16°,8	»	—31,2
1 : 1 : 2	17°,3	»	—39°
1 : 2 : 0,5	14°,7	0,267	+188°,5
1 : 2 : 0,75	12°,7	»	+145°
1 : 2 : 0,75	17°,5	0,321	+179°,1
1 : 2 : 1	15°,6	»	+130,8
1 : 2 : 1	13°,4	0,267	+85°
1 : 2 : 1,25	15°,5	0,321	+88°,8
1 : 2 : 1,5	17°,2	»	+52°,2
1 : 2 : 1,5	16°,5	»	+43°,2
1 : 2 : 2	14°,8	»	—7°,8
1 : 2 : 3	17°,6	»	—43°,7
1 : 2 : 4	17°,4	»	—49°,1
1 : 3 : 0,25	15°	0,267	+339°
1 : 3 : 0,5	13°,9	»	+288°
1 : 3 : 0,75	14°.6	»	+243°
1 : 3 : 1	11°,7 a 34°,2	»	207°,6—2,3 (t—15°)
1 : 3 : 1,5	13°,1	»	+110°,5
1 : 3 : 3,5	13°,2	»	—44°
1 : 3 : 5	17°	0,321	—56°,9
1 : 3 : 6	17°	0,305	—55°,7

(1) Zeit. Anorg. Chem., *40*, 1902 (370).
(2) Melikoff e Pissarjewsky, Ber. *31*, 1898 (632-636).

A proposito dei precedenti risultati notiamo anzitutto che in questi miscugli, a differenza di quelli ove entra l'acido tartarico (vedi sopra), il potere rotatorio iniziale non varia di quantità superiori agli errori di osservazione nel lasso di un quarto d'ora o più. Peraltro ripreparando lo stesso miscuglio si osservano spesso divergenze non trascurabili (vedansi i rapporti 1:1:1, 1:2:1,5), e assai maggiori si hanno se, con lo stesso rapporto, si varia la concentrazione (vedansi i miscugli 1:2:0,75, 1:2:1); la prima specie di divergenze può verosimilmente ricondursi a variazioni nella concentrazione effettiva dell'H_2O_2, facile a decomporsi cataliticamente, e che nel caso attuale ha tanta influenza sul potere rotatorio, mentre per la seconda la causa risiederebbe nella diversa concentrazione. Questa interpretazione vien data in via provvisoria, poichè per ora non sono eseguite esperienze apposite, ma essa è suggerita dalla considerazione che si tratta di un equilibrio assai complicato fra le varie specie di molecole il cui risultato deve appunto variare colla loro concentrazione, e appoggiata dal fatto che i poteri rotatori delle soluzioni più concentrate non stanno in serie con quelli delle più diluite fra cui si trovano intercalate, ma sono sempre, proporzionalmente, più elevati (vedansi i miscugli 1:2:1, 1:2:1,25). Poca influenza invece sembra esercitare la temperatura, almeno secondo le misure eseguite su un paio di miscugli.

Oltre a ciò, vediamo che in questo caso, a differenza dei miscugli tartrici, il potere rotatorio per aggiunta di H_2O_2 non cresce fino a un maximum, ma comincia a decrescere (e assai rapidamente) fin dal principio, sino ad assumere valori negativi (e tutti, all'incirca, dello stesso ordine di grandezza) con un rapporto $MoO_3 : 2H_2O_2$. A causa di questa assenza di valori singolari sarebbe imprudente dedurre, dai soli poteri rotatori, la esistenza e formula di composti permolibdomalici, di cui qualcuno deve pure esistere [1]. I rapporti ottici sono qui complicati dal fatto che già uno dei possibili composti privi di H_2O_2, l'acido molibdolimalico, ha un potere rotatorio debolmente positivo [2] per la conc. 0,9 %, e forse negativo in soluzione più diluita, come negativo è per i suoi sali [3]. È questo un argomento su

(1) Vedansi le osservazioni sopracitate di Mazzucchelli e Borghi sui molibdomalati.

(2) Itzig, Ber., *34*, 2398.

(3) Grossmann, Z. phys. chem., *56*, 579-580.

cui maggior luce potrà aversi da ulteriori studi, bastando per ora aver constatato l'andamento generale del fenomeno.

I risultati ottenuti nel caso dell'acido chinico son raccolti nella seguente tabella, dove, al solito, sotto R è indicato il rapporto

$$C_7H_{12}O_6 : MoO_3 : H_2O_2 .$$

Concentrazione costante dell'acido chinico fu c=0,855 % v., lunghezza del tubo polarimetrico 2 dm., da cui si deduce una incertezza di $\pm$0,6 pel potere rotatorio. La sua variazione colla temperatura era anche qui piccolissima, e appena superiore agli errori di lettura: ad ogni modo, i valori sono riportati a 15° col calcolo.

R	(α)
2 : 1 : 1	—59
2 : 1 : 2	—52,5
2 : 1 : 3	—50,2
1 : 1 : 2	—55,7
1 : 1 : 5	—51,3

Anche qui l'aggiunta di acqua ossigenata determina una diminuzione del potere rotatorio, e anche qui è assai probabile che si formi anzitutto un permolibdocomplesso, poichè si constata che le prime aggiunte di acqua ossigenata portano a una notevole diminuzione di (α) (che è, come si è sopra veduto, di —71° per il miscuglio $2C_7H_{12}O_6$, MoO_3 e di —64° per l'altro $C_7H_{12}O_6$, MoO_3) dopo la quale esso continua a discendere solo lentamente. L'ultimo fenomeno sarebbe dovuto alla demolizione totale dei complessi con formazione del solito peracido, non addizionabile, MoO_3, $2H_2O_2$, mentre la variazione iniziale corrisponderebbe al complesso perossidato, che, a giudicare dall'andamento di (α), deve essere lo stesso nei due casi, con un potere rotatorio fra —53° e —55°, e una formula $2C_7H_{12}O_6$, MoO_3, H_2O_2. Ma poichè tutti questi composti sono soggetti a idrolisi, e in più di un senso, e anche i complessi molibdochinici (come i malici, se anche in minor grado) varian di potere rotatorio colla diluizione, sarebbero necessarie altre determinazioni a diverse concentrazioni e con diversi rapporti per accertare interamente questa che qui vien solo enunciata come la ipotesi più probabile.

Sopra alcuni di questi miscugli dell'acido molibdico con acidi o sali organici si son pure eseguite alcune determinazioni crioscopiche, sulle quali verrà riferito in una prossima nota.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Ricerche sulla stricnina e brucina

Nota di R. CIUSA e G. SCAGLIARINI.

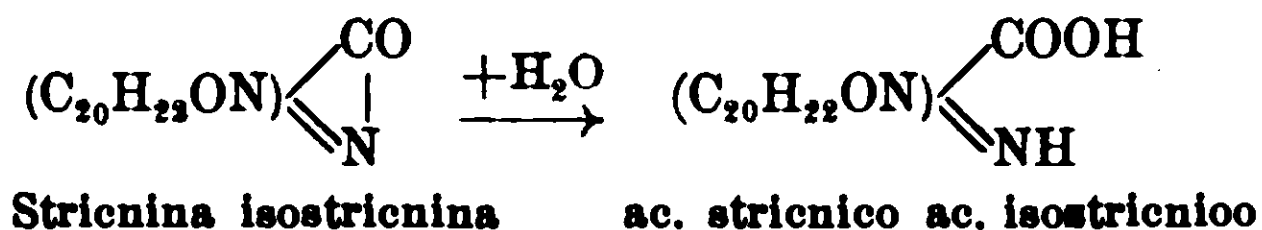
Come hanno trovato Pictet e Bacovescu la stricnina scaldata con acqua a 160°-180° si trasforma in una sostanza isomera: l'isostricnina. Questo nuovo alcaloide differisce profondamente per le sue proprietà fisiche chimiche e fisiologiche dalla stricnina: è molto più solubile di questa nei diversi solventi, riduce il liquore di Fehling ed il nitrato d'argento ammoniacale e per la sua azione fisiologica sta tra la brucina ed il curaro [1].

Per ciò che si riferisce alla sua costituzione si può soltanto dire, sempre dalle ricerche di Pictet e Bacovescu, che nell'isostricnina è contenuto lo stesso aggruppamento

$$-CO-N=$$

della stricnina

$$(C_{20}H_{22}ON)\left\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ N\end{matrix}\right. \xrightarrow{+H_2O} (C_{20}H_{22}ON)\left\langle\begin{matrix}COOH\\ \\ NH\end{matrix}\right.$$

Stricnina isostricnina ac. stricnico ac. isostricnioo

Bisogna cercare quindi nel resto $(C_{20}H_{22}ON)$ una trasformazione che spieghi il diverso contegno dell'isostricnina.

Continuando le nostre ricerche sull'azione del bromo sulla stricnina e brucina siamo stati portati a studiare anche l'azione del bromo sull'isostricnina [2].

[1] Berichte, 88, 2787.

[2] Dobbiamo far notare che quasi contemporaneamente a noi F. Buracsevoshi si è occupato dell'azione del cloro e del bromo sulla stricnina brncina ed altri alcaloidi (cinconina e chinina). Il metodo di clorurasione e bromurazione è completamente differente da quello da noi adoperato: tuttavia i risultati in alcuni punti sono analoghi ai nostri. Essendo stati i risultati di queste ricerche pubblicate nel Bnlletin de l'Academie des Sciences de Cracovie (1909, pp. 333, 631; 1910, pp. 154, 855; 1911 pag. 855) ne abbiamo ignorato l'esistenza finchè abbiamo avuto dall'autore gli estratti relativi.

Nella soluzione dell' isostricnina in acido acetico glaciale si feca arrivare, raffreddando esternamente con acqua ed agitando continuamente, a piccole porzioni per volta il bromo, sciolto parimenti in acido acetico glaciale, e finchè il precipitato rosso, un perbromuro, che si formava immediatamente, non aumentava più.

Dopo due ore il precipitato filtrato, lavato con acido acetico glaciale, e seccato su potassa fu sciolto nella più piccola quantità di alcool bollente. Per raffreddamento e dopo un certo tempo si separò lentamente una sostanza cristallina formata da prismetti incolori pesanti.

All' analisi si ebbero dei numeri che concordano con quelli richiesti dalla formula $C_{22}H_{28}O_2N_2Br_4$:

gr: 0,1168 di sostanza diedero gr: 0,1722 di CO_2 e gr: 0,0474 di H_2O.
gr: 0,1600 di sostanza diedero gr: 0,2349 di CO_2 e gr: 0,0663 di H_2O.
gr: 0,1008 di sostanza fornirono 3,5 ccm di N misurati a 20° e 760 mm.
gr: 0,1568 di sostanza diedero gr: 0,1699 di AgBr.
gr: 0,1320 di sostanza diedero gr: 0,1435 di AgBr.
gr: 0,1204 di sostanza diedero gr: 0,1321 di AgBr.

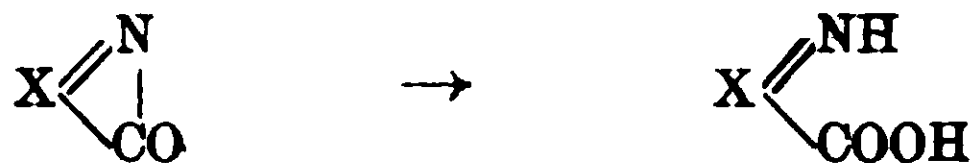
Calc: C 40,35 H 4,09 N 4,09 Br 46,70

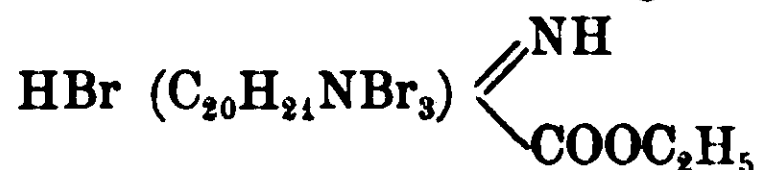
Trov: C 40,21, 40,05 H 4,56, 4,63 N 3,97 Br 46,11 46,26, 46,69.

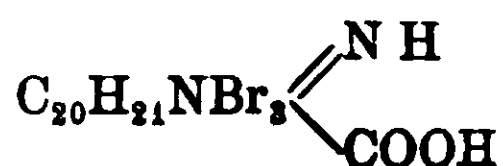
La sostanza è poco solubile nei solventi organici, discretamente solubile a caldo in alcool, insolubile a freddo, solubile in acqua anche a freddo: riscaldata nel tubicino annerisce senza fondere.

Questa sostanza differisce dall' isostricnina $C_{21}H_{22}O_2N_2$ per contenere quattro atomi di bromo ed un C_2H_6 in più. Questo C_2H_6 in più è evidentemente dovuto all' alcool, nel quale si fa bollire il prodotto grezzo della reazione.

Dato quindi che nell' isostricnina (e stricnina) è contenuto l'aggruppamento —CO—N= che per addizione di una mol. d' acqua si trasforma nell' altro

$$X\left\langle\begin{matrix} N \\ | \\ CO \end{matrix}\right. \rightarrow X\left\langle\begin{matrix} NH \\ COOH \end{matrix}\right.$$

alla sostanza $C_{23}H_{28}O_2N_2Br_4$ può essere assegnata la formula

$$HBr\ (C_{20}H_{21}NBr_3)\left\langle\begin{matrix} NH \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right.$$

sarebbe, in altre parole, il bromidrato dell' etere etilico di un acido

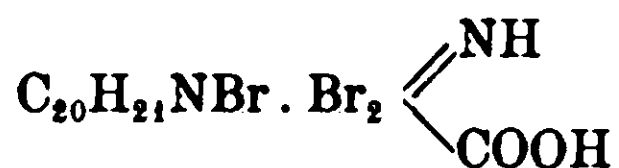
$$C_{20}H_{21}NBr_3\left\langle\begin{matrix} NH \\ COOH \end{matrix}\right.$$

che differisce dall' isostricnina per una molecola in più di bromo c per contenere un atomo di bromo al posto di un OH.

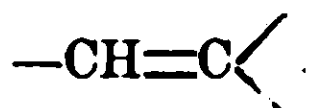
Si potrebbe quindi supporre che nell'azione del bromo sull' isostricnina due atomi di bromo si addizionino ad un doppio legame, analogamente a quanto avviene per la stricnina ([1]) ed un terzo atomo di bromo sostituisca un idrossile.

L' eterificazione del carbossile avviene evidentemente quando si scioglie, come abbiamo detto più avanti, e si fa bollire il prodotto della reazione in alcool. Che si tratti di un etere etilico e non di sostanza contenente alcool di cristallizzazione lo dimostra il fatto che la sostanza riscaldata in corrente di idrogeno a 110° per due ore non cambia di peso.

Essendo questa la prima volta che si riesce a far reagire con una reazione così blanda il secondo atomo d' ossigeno, benchè le ricerche suil' isostricnina siano alquanto penose dato il tempo necessario a procurarsene una certa quantità, abbiamo cercato di avere altri dati confermanti le supposizioni precedenti.

A tal fine in una seconda esperienza il perbromuro che si ottiene immediatamente per aggiunta di bromo alla soluzione acetica dell' isostricnina, fu seccato prima su potassa, e poi scomposto con carbonato sodico; si ottenne in questa maniera una sostanza giallognola, insolubile in tutti i solventi, eccettuati il nitrobenzolo e la piridina bollenti. La soluzione piridica per aggiunta di alcool lascia depositare un precipitato cristallino. Ripetuta in questo modo la purificazione, mentre si procedeva alla preparazione della sostanza per l' analisi, il bromoderivato fu sciolto ancora una volta in piridina bollente: immediatamente però già a caldo si formò un precipitato bianco pulverulento cristallino: evidentemente un sale di piridina dell' acido

$$C_{20}H_{21}NBr.Br_2 \left\langle \begin{matrix} {}^{/\!/}NH \\ \diagdown COOH \end{matrix} \right.$$

([1]) R. Ciusa e G. Scagliarini. Rend. R. Acc. Lincei. Voi. XIX, 1° Sem., pag. 555; XX, 2° sem., pag. 201. La supposizione fatta in questa Nota, che nella stricnina e brucina fosse contenuto un doppio legame

$$-CH{=}C\langle$$

ha trovato una conferma nei risultati delle interessantissime ricerche di H. Leuchs, Berichte, *45*, 205.

Il precipitato seccato nel vuoto su acido solforico sino a peso costante fu analizzato senza purificazioni ulteriori: ail' analisi si ebbero dei numeri che confermarono pienamente il nostro modo di vedere.

gr: 0,1780 di sostanza fornirono gr. 0,3131 di CO_2 e gr. 0,0684 di H_2O.

gr: 0,1002 di sostanza fornirono 5,55 ccm. di N (24°, 758 mm.).

gr: 0,1112 di sostanza fornirono gr. 0,0929 di Ag Br.

Calc: C 47,70 H 4,28 N 6,42 Br 36,69

Trov: C 47,97 H 4,19 N 6,20 Br 36,74

Questo sale di piridina è insolubile in tutti i solventi organici, non cambia di peso scaldato a 120° in corrente di idrogeno, ed elimina piridina scaldato con potassa; nel tubicino annerisce senza fondere. Di questa sostanza ne fu indagata l' azione farmacologica, azione che si è dimostrata non priva d' interesse.

Si adoperarono come animali d' esperimento le rane alle quali si iniettarono nel sacco dorsale, sia piccolissime che, relativamente, grandi dosi del preparato, sospeso in soluzione fisiologica. In nessun caso si osservarono fenomeni tetanici, neppure iniziali; ma al contrario fenomeni paralitici che si devono almeno iu parte ad un'azione spiccatamente curarica, come si può facilmente persuadersene con la stimolazione con corrente indotta dei nervi e dei muscoli con arteria principale legata o no. Evidentemente in questa sostanza si ha un aumento dell' azione curarica dell' isostricnina; l' azione stricnica propriamente detta è completamente scomparsa (1).

Le ricerche sull' isostricnina saranno continuate.

Bologna — Istituto Chimico della R. Università.

(1) Queste ricerche furono eseguite nell'Istituto farmacologico dell'Università di Camerino, diretto dal prof. Riccardo Luzzatto ai quale qui porgiamo i nostri ringraziamenti.

Osservazioni sulla ricerca qualitativa del cromo.

Nota di A. TERNI

Molte reazioni del cromo, usate nell'analisi qualitativa, sono fondate sulla facilità con cui, per azione di corpi ossidanti, i sali del sesquiossido di cromo passano, in mezzo alcalino, a sali dell'acido cromico: tali, ad esempio, la ben nota fusione con nitro e carbonato sodico, la ossidazione mediante l'ossido di argento (1), ed altre.

Ma, come è noto, colla stessa facilità con cui i sali di cromo sono ossidati in un liquido alcalino, possono venire similmente trasformati in mezzo acido dal biossido di piombo, dal biossido di manganese, dal permanganato potassico, etc. E questa ossidazione che, data la rapidità e la facilità con cui avviene, può essere di una certa utilità nella ricerca qualitativa del cromo, non è utilizzata nell'analisi, e non è nemmeno citata nei buoni testi di chimica analitica, quali il Fresenius ed il Classen. Anzi il Treadwell nel primo volume del suo trattato di Chimica analitica, dopo aver enunciato i metodi per ossidare il sesquiossido di cromo in soluzione alcalina, dice che l'ossidazione in soluzione acida « lässt sich *nur* bei Anwesenheit starker Salpetersaüre mittels Kaliumchlorat bewerkstelligen ».

Alcune mie esperienze in proposito mi hanno condotto a pensare che l'ossidazione dei sali cromici in soluzione acida per mezzo del biossido di piombo può, in alcuni casi, semplificare la ricerca del cromo e dare buoni risultati.

Quando la soluzione di un sale cromico, acida per acido nitrico (2), viene portata all'ebollizione in presenza di un poco di biossido di piombo, compare una colorazione gialla dovuta al cromato di piombo formatosi nella reazione e tenuto in soluzione dall'eccesso di acido nitrico. Nel caso di quantità tanto piccole di cromo che non lascino apparire in modo ben manifesto la colorazione dovuta all'acido cromico, si può dimostrare la presenza di questo trattando il liquido, separato per decantazione dall'eccesso di biossido di piombo, con acqua ossigenata ed etere: la colorazione azzurra che quest'ul-

(1) Meneghini - Gazz. Ch. It., **1912**. **1**, **134**.

(2) L'ossidazione avviene anche in presenza di acido solforico, senza che il solfato di piombo, che si forma nella reazione, porti nessun inconveniente, e in presenza di acido cloridrico. L'impiego dell'acido nitrico dà, però, risultati migliori.

timo assume indica la presenza del cromo. Operando sopra gr. 0,0001043 di cromo, ho potuto riconoscere direttamente, dal colore del liquido, la presenza dell'acido cromico; ho dovuto invece ricorrere alla ossidazione di questo ad acido percromico quando ne ho impiegato gr. 0,00001043. Ma questa reazione è sensibile ed evidente anche con quantità minori, come gr. 0,0000052 di cromo.

Il modo di eseguire il saggio è simile a quello usato comunemente nella ricerca del manganese col metodo del Volhard. Il liquido contenente il sale cromico, trattato con acido nitrico concentrato e biossido di piombo, viene portato all'ebollizione in un tubo d'assaggio: poscia si aggiunge acqua, e, quando l'eccesso di biossido di piombo si è deposto, o appare nel liquido la colorazione gialla, o si ricerca in esso l'acido cromico.

Nella ricerca del cromo al terzo gruppo del sistema analitico, questa reazione dà risultati buoni e rapidi, eliminando la incomoda fusione con nitro e carbonato sodico del precipitato ottenuto con ammoniaca. Una piccola porzione del precipitato viene disciolta in acido nitrico e sottoposta al trattamento sopra descritto. In caso di assenza di ferro, la colorazione gialla del liquido è indizio della presenza del cromo. Quando, invece, il precipitato contiene anche ferro, il colore del nitrato ferrico può nascondere il colore dell'acido cromico. Decantando, allora, il liquido limpido, si può far precipitare con eccesso di acetato sodico il cromato di piombo tenuto in soluzione dall'acido nitrico: od anche, come ho già detto, eseguire la ricerca dell'acido cromico con acqua ossigenata ed etere.

La reazione torna specialmente utile allorchè la sostanza da analizzare contiene anche del manganese: in questo caso, coi metodi usuali, il prodotto della fusione con nitro e carbonato sodico (colorato in verde) deve essere disciolto in acqua e, dopo neutralizzazione con acido acetico, trattato con nitrato di argento. La formazione di un precipitato rosso mattone di cromato d'argento indica la presenza del cromo. Ora tutte queste operazioni possono essere eliminate. In presenza di manganese, dopo ebollizione con acido nitrico e biossido di piombo, il liquido appare colorato in rosso-violetto per la formazione di acido permanganico (reazione di Vohlard), e questa colorazione intensa copre la colorazione dell'acido cromico. Ma se si aggiungono alcune goccie di acido cloridrico al liquido ancora caldo, l'acido permanganico viene scomposto e compare la colorazione gialla

dovuta all'acido cromico. Nel caso che, oltre al manganese, si abbia anche del ferro, non basta, naturalmente, decomporre l'acido permanganico per osservare la colorazione dell'acido cromico, ma è necessario operare come ho detto più sopra.

L'ossidazione dei sali cromici in soluzione acida può essere effettuata anche per mezzo del permanganato potassico, ma la reazione dà buoni risultati solo quando il cromo è presente in quantità relativamente grandi. Il liquido contenente il sale cromico, trattato con acido nitrico concentrato e con alcune goccie di una soluzione diluita di permanganato potassico, viene portato all'ebollizione in un tubo d'assaggio: il permanganato, purchè non sia in eccesso, si scolora, ed il liquido diviene giallo per l'acido cromico formatosi. Operando sopra gr. 0,0001 di cromo ho ottenuto una evidente colorazione gialla: con gr. 0,00001, invece, non sono riuscito a svelare la presenza dell'acido cromico nemmeno con acqua ossigenata ed etere.

E qui devo fare una osservazione a proposito della ricerca qualitativa del manganese. La reazione di Volhard è una reazione molto sensibile, e viene specialmente impiegata quando si debbono ricercare traccie di manganese. Ora io ho potuto osservare che in presenza di quantità forti di cromo e di minime traccie di manganese la reazione non è sempre sicura. La ragione, probabilmente, sta in questo, che l'ossidazione si porta, da prima, sul manganese, e che l'acido permanganico formatosi può venire ridotto dal sale cromico in eccesso. Non mi è stato possibile stabilire i limiti di sensibilità della reazione in presenza di cromo, perchè questi variano col variare della quantità di biossido di piombo e colla durata dell'ebollizione. Dirò solo che è possibile eliminare in parte [1] questo inconveniente, impiegando una quantità di biossido di piombo molto grande e mantenendo lungamente il liquido all'ebollizione in modo da ossidare tutto il sale cromico, sì che questo non possa ossidarsi a spese dell'acido permanganico.

Bologna - Laboratorio di Chimica docimastica della R Scuola d'applicazione.

[1] Quando però la quantità di cromo non sia troppo grande.

Il Critmene. Sua formola di costituzione.

Nota III di L. FRANCESCONI e E. SERNAGIOTTO.

Nell'essenza di Crithmum di Sardegna, a differenza di quella di C. M. della Charente inf. studiata da F. Borde e Délépine, si contengono due terpeni tetravalenti: il β-fellandrene ed un altro, inattivo, le cui costanti sono:

(I) P. e. 178°-80°, (H = 759 mm.); Nd. 1,4806, P. s. (T = 12°) 0,8679.

Detto terpene, cui abbiamo assegnato il nome di Critmene, dà una serie molto ricca di derivati.

Nitrosocluro α pf. 101°-2°; β pf. 104°.

Nitrolpiperide α 138°; β 138°.

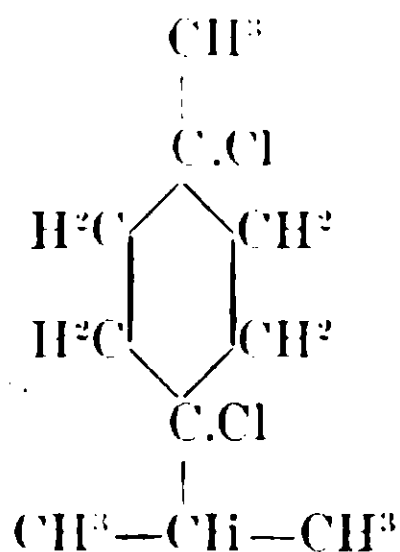
Nitrolbenzilammina pf. 104°.

Nitrosato pf. 104°.

Nitrosito pf. 89°.

Dal nitrosocloruro per azione di KOH alcoolica si ottengono due sostanze: bianca pf. 131° e una gialla pf. 53°-54°.

Il tetrabromuro è oleoso. Per azione di HCl umido origina il decloridrato del terpinene pf. 52°

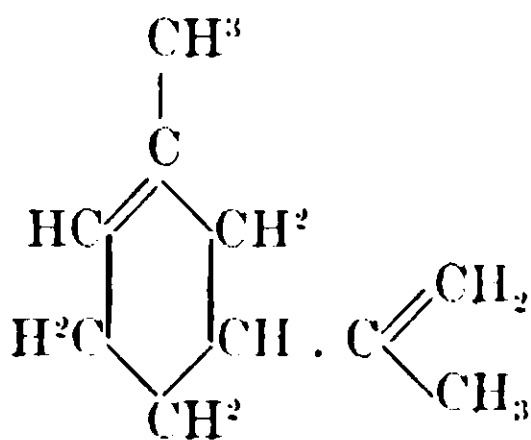
```
         CH3
          |
         C.Cl
       /     \
   H2C         CH2
    |           |
   H2C         CH2
       \     /
         C.Cl
          |
   CH3—CH—CH3
```

Con acido solforico, sulla sua soluzione acetica, dà una colorazione rossovinosa.

L'insieme dei caratteri del terpene e dei suoi derivati ne esclude la identità con altri terpeni inattivi e coi racemi delle forme attive sinora conosciute.

Possiamo dimostrarlo facilmente passando in rassegna i varii terpeni naturali e sintetici che si conoscono, il che varrà anche per una indagine sulla formola di struttura di questo terpene.

Escludiamo senz'altro i terpeni bivalenti, tipo α- β-pinene, canfene, fenchene, tujene e sabinene, dai quali esso differisce per l'elevato punto di ebullizione, indice di rifrazione molecolare e soprat-

tutto perchè assorbe quattro atomi di bromo; ed escludiamo pure fra i tetravalenti il silvestrene naturale

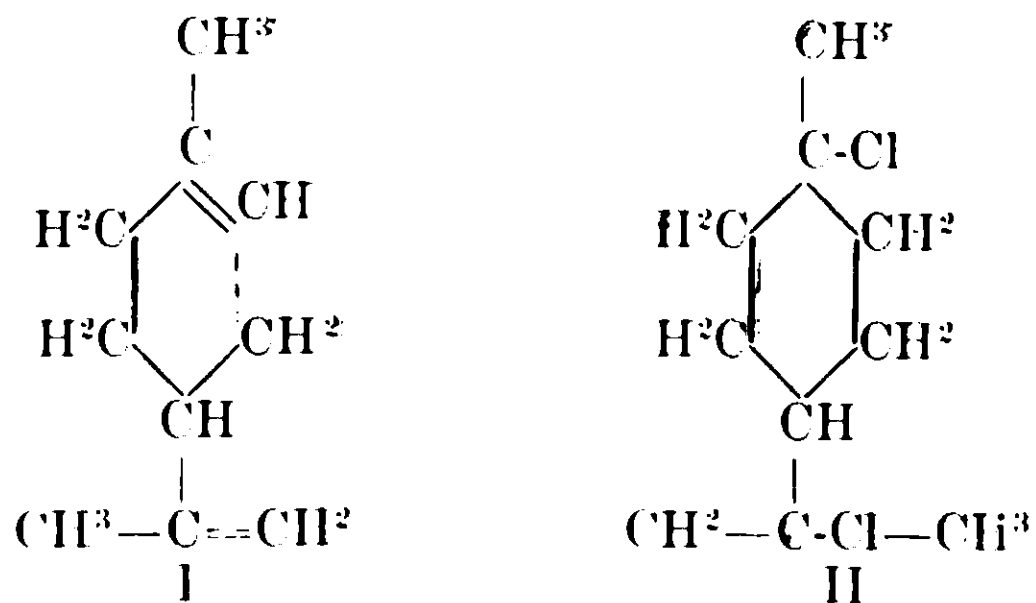
$$
\begin{array}{c}
CH^3 \\
| \\
C \\
HC \diagup\!\!\diagup \quad \diagdown CH^2 \\
| \qquad | \\
H^2C \diagdown \quad \diagup CH \,.\, C \begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{array} \\
CH^2
\end{array}
$$

unico derivato del metacimene (nelle pinacee di Svezia e di Finlandia) il quale, oltre che essere attivo, ha il nitroso cloruro fusibile a 106°-107°, la di cui benzilammina fonde a 71°-72°, ed il bicloridrato caratteristico fusibile a 72°. Nè potrebbe essere il silvestrene racemico oltrechè per la reazione cromatica rosea, invece che azzurra, principalmente perchè da un terpene di detta formola non potrebbe mai derivare il dicloridrato del terpinene.

Prima di passare alle serie di terpeni conosciuti, esaminiamo in blocco le altre formole disponibili, per il Critmene, come derivato del paracimene. Le formole Δ2-4, Δ2-5; Δ(1-7) 8-9; Δ2-4-8; Δ3-8-9, sono da escludersi, perchè da nessuna, nelle condizioni sperimentali del Critmene, potrebbe derivare il cloridrato del terpinene.

E venendo ora agli altri derivati del P. cimene, alla cui classe è da ascriversi il Critmene per il fatto importante suaccennato, incominciamo dal più diffuso, il limonene o carvene, I. Questo, nelle due forme D e L otticamente attive, è naturalmente da escludersi per l'attività ottica e perchè dà una serie di derivati assai diversa dal Critmene (nitrosocluro α e β fus. 103°-106°; piperidi α e β fus. 93°-110°; benzilammina fus. 93°; ossima 72°; nitrosato liquido, tetrabromuro cristallino fus. 104°-105°).

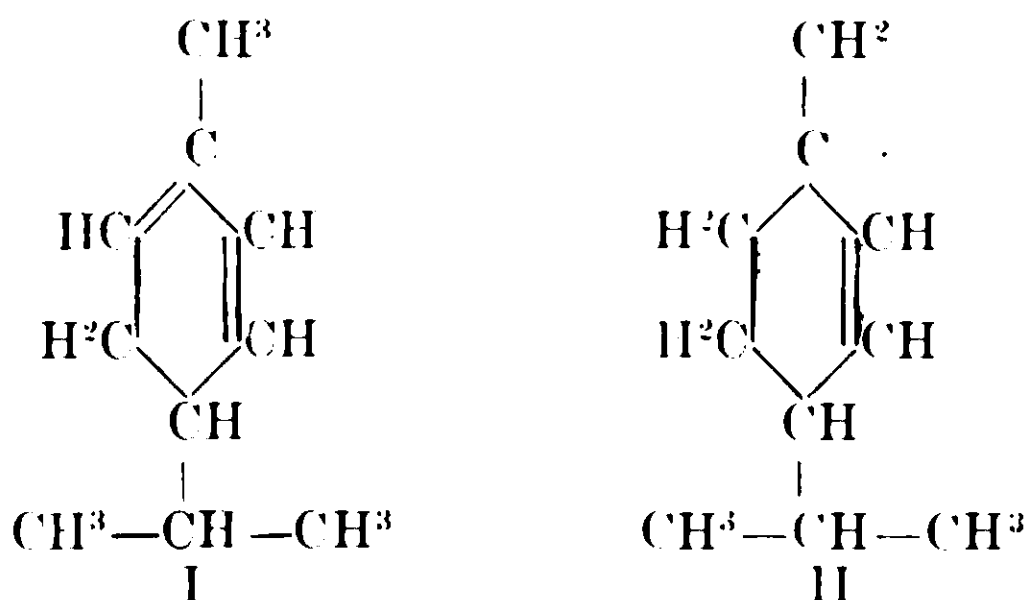
Passando poi al dipentene inattivo racemico, pure diffuso e che presenta qualche somiglianza col Critmene, anch'esso dà uua serie pure diversa di derivati (nitrosocloruro α e β fus. 78°-104°; piperide α. β. 151°-132°; benzilammina 110°; nitrosato 84°; tetrabromuro 124°, non dà nitrosito). È quindi da escludersi, oltrechè per il fatto che tanto esso come le sue forme attive per azione dell'HCl dànno il dicloridrato, diverso da quello del Critmene, fus. a 49°-50°, della formula (II)

CH^3 | C | H^2C ═ CH | H^2C — CH^2 | CH | CH^3—C═CH^2 — I

CH^3 | C-Cl | H^2C — CH^2 | H^2C — CH^2 | CH | CH^2—C-Cl—CH^3 — II

cioè con gli alogeni agli atomi di C quaternarii, e che va sotto il nome di cloridrato del dipentene: per quanto si possa generarlo anche da altri terpeni anche bivalenti come il β-pinene.

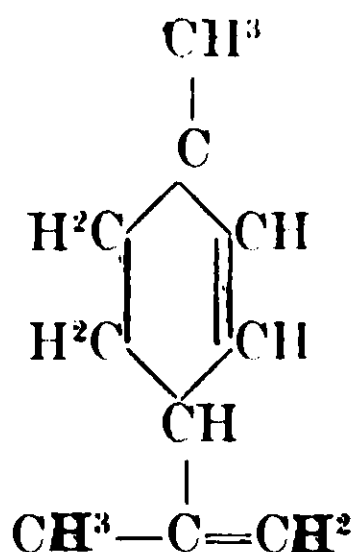
Prendendo ora in esame una coppia di terpeni pure assai diffusi, cioè l'α (Δ2-6) I, ed il β (Δ2-1.7) II, fellandreni

CH^3 | C | HC ═ CH | H^2C ═ CH | CH | CH^3—CH—CH^3 — I

CH^2 | C | H^2C — CH | H^2C ═ CH | CH | CH^3—CH—CH^3 — II

è facile dimostrarne la diversità dal Critmene.

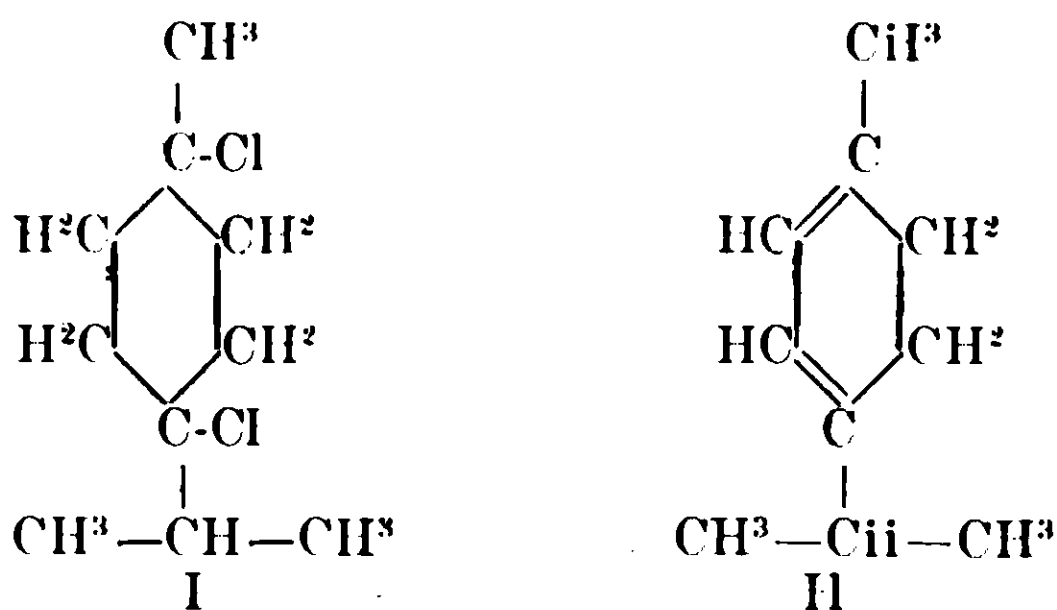
Le forme attive, conosciute e studiate, naturalmente differiscono per il potere rotatorio, oltrechè per i punti di ebullizione più bassi del Critmene. Nè potrebbero sospettarsi le relative forme racemiche, le quali, come è noto, darebbero serie di derivati poco differenti dalle forme attive, perchè non dovrebbero dare nitrosocloruri nelle condizioni in cui si forma quello del Critmene e d'altronde questi, come quello del β-fellandrene attivo, avrebbero proprietà assai diverse, decomponendosi facilmente e dando colle basi organiche prodotti oleosi. Avrebbero d'altra parte cloridrati e bromuri oleosi, nitrosati oleosi e solo nitrositi cristallini.

L'isolimonene Δ (2-2.9)

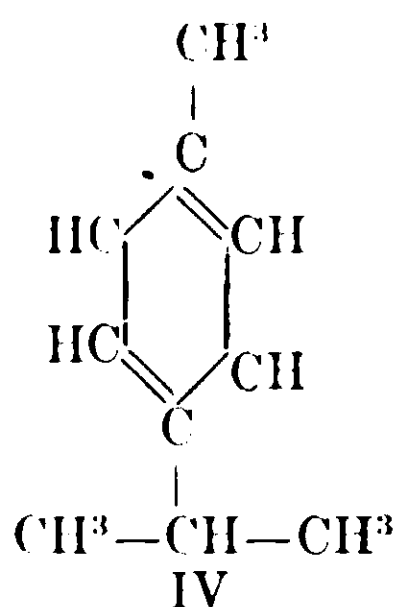
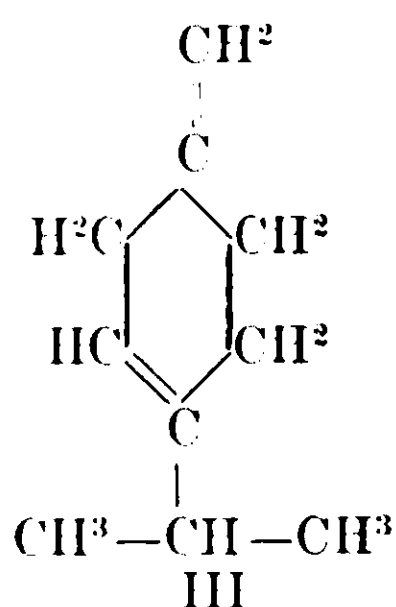
CH^3
|
C
H^2C CH
H^2C CH
CH
|
$CH^3—C=CH^2$

sintetico (dallo xantogenato del diidrocarveol), non ancora trovato in natura, si esclude per la grande differenza del punto di ebullizione, perchè non dà nitroso cloruro, nè ha serie caratteristica di derivati ed ancora perchè con idracido dà i derivati del dipentene e non potrebbe dare quelli del terpinene.

Esaminiamo ora i terpeni conosciuti, che per addizione di due molecole di acido cloridrico originano il dicloridrato del terpinene I, cioè α-β-γ-terpineni e il terpinolene, escludendo, per le anzidette ragioni, i bivalenti, sabinene, tujene, che dànno il medesimo cloridrato.

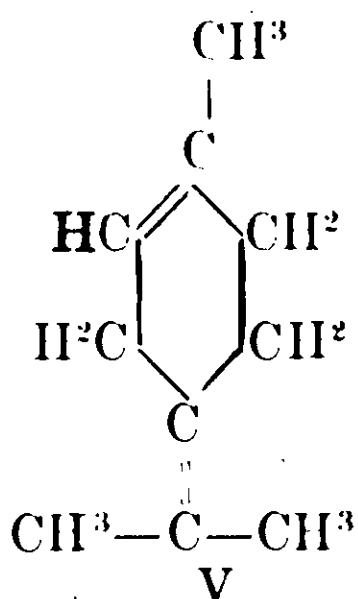
Primo fra tutti l'α-terpinene II, le di cui costanti: P. s. 0,8460, P. e. 179°-81°, Nd. 1,4789 lo avvicinano al critmene

I	II
CH^3	CH^3
|	|
C-Cl	C
H^2C CH^2	HC CH^2
H^2C CH^2	HC CH^2
C-Cl	C
|	|
$CH^3—CH—CH^3$	$CH^3—CH—CH^3$

Però ne lo differenziano assai la mancanza dei suoi derivati per addizione di cloruro di nitrosile, del nitrosato ed il punto di fusione del nitrosito (155°).

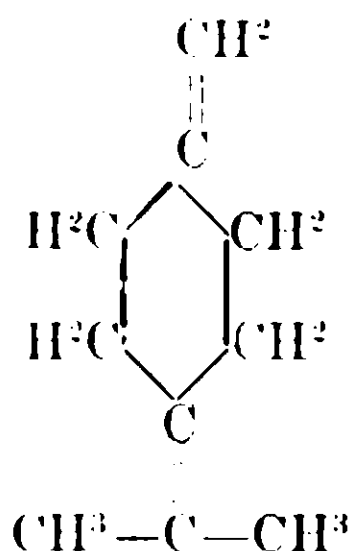
Il β-terpinene III, sinora sintetico, ha invece assai più basso i punto di ebullizione, ha il tetrabromuro cristallino fus. a 154°; manca del nitrosocloruro e del nitrosato e dà il nitrosito, sebbene con scarsa resa, fus. a 155°.

CH^2 | CH^3
C | C
H^2C CH^2 | HC CH
HC CH^2 | HC CH
C | C
$CH^3-CH-CH^3$ | $CH^3-CH-CH^3$
III | IV

Il γ-terpinene IV, poco conosciuto e raro in natura (citron, coriandoli) ottenuto sinteticamente e che si avvicina al Critmene per il punto di ebullizione e l'indice di rifrazione, ne differisce perchè manca del tutto di una serie di derivati che è invece così ricca nel Critmene.

Finalmente l'α-terpinolene V, anello di passaggio fra i terpineni ed i limoneni, dà un miscuglio di cloridrati del dipentene e del limonene, e d'altra parte ha un punto di ebullizione più elevato del Critmene, un tetrabromuro cristallino fus. a 116°-18°, non dà prodotti cristallini con cloruro di nitrosile, nè nitrosato o nitrosito.

CH^3
C
HC CH^2
H^2C CH^2
C
CH^3-C-CH^3
V

Quale sarà dunque la formula del Critmene?

Dato che l'addizione dell'acido cloridrico avviene a freddo con blanda reazione e che si genera il cloridrato del terpinene, la sua molecola sarà costituita in modo da poter dar luogo alla formazione di questo composto, senza trasposizione di doppi legami. Avrà quindi i due doppi legami in posizione tale da interessare gli atomi di carbonio 1 e 4. Dimostrato che il Critmene è un para mentadiene, escluse le formule attribuite ai terpeni già citati della serie terpinenica e terpinolenica, non resta che una sola formula possibile, cioè la seguente:

$$
\begin{array}{c}
CH^2 \\
\| \\
C \\
H^2C \diagup \quad \diagdown CH^2 \\
| \qquad\quad | \\
H^2C \diagdown \quad \diagup CH^2 \\
C \\
\vdots \\
CH^3-C-CH^3
\end{array}
$$

Sicchè il Critmene sarebbe il Δ1.7-4.8 para-mentadiene, ossia il β-terpinolene. A confermare tale formola sta la sua inattività ottica ed il rapporto tra le sue proprietà fisiche e quelle degli altri terpeni.

Infatti come il β-terpinene bolle più basso dell'isomero α ed il β-fellandrene più basso dell'isomero α, anche il β-terpinolene ha un punto di ebullizione più basso dell'isomero α.

Rileviamo l'importanza di questo terpene, del quale ci riserbiamo lo studio, perchè viene ad arricchire di un rappresentante la non ricca schiera dei terpeni tetravalenti naturali, p.mentadieni, finora conosciuti, e che risultava sinora dei due α e β-fellandreni, α-γ-terpineni, limonene, α-terpinolene, avvicinandola al numero completo 14 di isomeri strutturali, prevedibili.

Cagliari — **Istituto di Chimica generale della R. Università.**

Osservazioni e proposte intorno ai saggi chimici del gesso
Nota di A. CAVAZZI.

(*Giunta il 29 aprile 1913*)

Se si considera il largo uso che si fa del gesso in alcune regioni, come nella provincia di Bologna, fornite di giacimenti di selenite pregevolissimi per ricchezza e qualità del minerale, riesce difficile spiegare e giustificare, non dirò l'abbandono, ma la poca importanza che si è data alla ricerca di metodi semplici e sicuri per il saggio chimico di questo prezioso materiale cementante. Certo è che quanto finora è stato fatto in tale proposito è troppo poco rispetto alla risoluzione di tutti i quesiti che possono essere posti ai chimici dai fabbricanti e dai costruttori.

Con questa prima e modesta pubblicazione io intendo soltanto

di fare qualche osservazione sopra alcuni dei metodi di ricerche consigliati e seguiti, e di proporne altri a mio giudizio più semplici, più esatti e soprattutto più rispondenti alle proprietà meglio note tanto del gesso crudo, quanto del minerale cotto.

Determinazione del gesso attivo nella presa rapida.

Questo è il principale argomento rispetto alle prove chimiche di controllo del gesso cotto industrialmente, intorno al quale non mi è riescito di trovare alcun accenno di altri metodi, che direi quasi diretti, nei più noti e reputati trattati di analisi tecnologica, negli atti di parecchi Congressi internazionali e nè meno nella relazione presentata nel 1901 dall'Associazione dei fabbricanti tedeschi di gesso sul saggio di questo materiale. Le maggiori notizie intorno ai metodi da seguirsi nel saggio chimico del gesso le ho trovate nel Trattato del Jagnaux, edito a Parigi nel 1897 (*Analyse chimique des substances commerciales minérales et organiques*).

Il metodo che ho studiato e propongo per determinare la quantità di sale attivo nella presa rapida del gesso cotto, che si impiega come materiale cementante, si fonda sui fatti seguenti:

1° Fatto. — Se si agitano 500 cm³ di soluzione di solfato di calcio, *perfettamente* satura alla temperatura cui si opera, con ½ gramma di sale puro e finissimo [1] disidratato a 140°, la polvere stessa si scioglie immediatamente, formando una soluzione soprassatura.

In condizioni identiche altrettanto accade col sale disidratato a 200° dopo 2 ore di riscaldamento.

Invece col medesimo sale disidratato in 2 ore a 250°, si vede che dopo 5 minuti di agitazione la massima parte del sale (g. 0,5) è passata in soluzione, ma si ha un lieve intorbidamento che, mantenendo costante la temperatura, non scompare più.

[1] Il processo più semplice per ottenere del solfato di calcio idrato puro e finamente cristallizzato consiste nell'introdurre in un matraccio, contenente 4 litri di acqua distillata a temperatura ordinaria, 60 grammi di selenite passata allo staccio di 4900 maglie e poscia cotta per 4 o 5 ore fra 130° e 140° circa. Dopo aver agitato vigorosamente il recipiente 5 o 6 minuti, si versa il latte così ottenuto entro uno o due grandi filtri senza pieghe: si raccoglie tutta la soluzione filtrata soprassatura entro un altro grande matraccio che si immerge e tiene per mezz'ora o poco più in acqua bollente. Così il sale eccedente si depone: si raccoglie su filtro il precipitato cristallino, poi si piega il filtro su se stesso, si comprime fra pezza di cotone o carta sciugante, e in fine si lascia seccare il sale all'aria.

Nella stessa prova fatta col sale disidratato 2 ore tra 290° e 300° il liquido, anche dopo 15 minuti di agitazione, resta molto torbido, e la soluzione filtrata è visibilmente, ma lievemente soprassatura, come si dimostra in modo semplice portandola e mantenendola 2 o 3 minuti all'ebollizione senza perdita di vapore d'acqua, laddove nelle soluzioni precedenti la ebollizione produce subito un deposito relativamente abbondante di sale cristallino.

Questi esperimenti portano a concludere che per ottenere del gesso molto attivo nella presa rapida, la cottura dovrebbe esser fatta ad una temperatura non superiore a 250°, cioè in condizioni tali che la polvere finissima del prodotto cotto sia facilmente e completamente solubile in un conveniente volume di soluzione satura di solfato di calcio. E quando ciò avviene, come nel caso del gesso disidratato fra 120° e 200°, il sale durante la presa va soggetto ad una completa idratazione, ossia si appropria due molecole di acqua per una di solfato di calcio.

In una breve Nota che lessi all'Accademia nel 1907 feci rilevare che la selenite cotta fra 320° e 330° fa ancor presa rapida e forte purchè sia impastata con poc'acqua, e che agitando per 5 minuti un latte denso, ossia con *grande eccesso* dello stesso prodotto finamente polverizzato, e filtrando, si ottiene una soluzione fortemente soprassatura.

Nella stessa Nota dissi pure che impastando con acqua del gesso cotto fra 320° e 330° e lasciando disseccare l'impasto nell'aria a temperatura ordinaria, in 100 parti di questo trovai in media 15 per 100 di acqua combinata invece di 20,92; di guisa che l'idratazione non è completa, come nel caso della selenite disidratata a temperatura più bassa. Ciò, a mio credere, dimostra in modo palese un difetto nella cottura ed insieme una degradazione nell'energia del materiale cementante.

D'altra parte è da osservare che il fatto della presa rapida e forte delle malte sode confezionate con polvere di gesso cotto fra 320° e 330° è in correlazione coll'attitudine del gesso stesso a produrre soluzione soprassatura, e molto probabilmente basta che intorno ai singoli e piccoli granuli degli impasti si formi uno strato, direi quasi, infinitesimale di gesso gelatinoso, perchè si abbia un forte indurimento.

Secondo le ricerche, eseguite pure nel 1907, dal Leduc e dal Pellet

(Essais sur le platre), la selenite scaldata per 1 ora a 600° e ridotta in malta con 85 per 100 di acqua, dopo 24 ore prende un fortissimo indurimento: facoltà che verrebbe meno alla selenite riscaldata per 1 ora a 650°.

Certo è però che la temperatura di 300° e tanto meno quella di 600° non sono le più acconce alla cottura del gesso, il cui pregio principale e caratteristico, nelle ordinarie condizioni del suo impiego, è la rapidità della presa; la quale al bisogno può essere facilmente moderata, o aumentando nelle malte la quantità di acqua, o aggiungendo a queste dei corpi inerti, come, ad esempio, una quantità piuttosto forte di sabbia.

2° Fatto. — Una soluzione di selenite, perfettamente satura alla temperatura cui si opera, non scioglie la selenite stessa, ossia il gesso crudo, nè il gesso troppo cotto.

È naturale che il gesso crudo non possa essere sciolto da una soluzione già satura del medesimo sale. Ma l'esperienza dimostra che altrettanto avviene della polvere di selenite scaldata e mantenuta per 1 ora al calor rosso; la quale, sbattuta che sia con acqua distillata in forma di latte, molto lentamente si idrata e discioglie, ma, anche dopo mezz'ora di scuotimento, si trova che il liquido filtrato non è soprassaturo, come non lo diviene se in questo esperimento, invece dell'acqua distillata, si adopera una soluzione esattamente satura di selenite alla temperatura cui si opera.

Dipendentemente dal potere che manca tanto al gesso crudo, quanto al minerale troppo cotto, di generare soluzioni soprassature, accade che le malte dell'uno e dell'altro, come è noto, non fanno presa.

Ciò premesso dirò che, per applicare con sicurezza di buoni effetti il metodo che propongo per la determinazione del gesso attivo nel minerale cotto industrialmente, *condizione essenzialissima* è quella di preparare una soluzione di selenite perfettamente satura ad una determinata temperatura, che per comodità di saggio sarà uguale o superiore di un grado o due alla temperatura ambiente, affinchè il recipiente che conterrà la soluzione, tenuto immerso nell'acqua di una vasca di grandezza conveniente, possa essere facilmente mantenuto alla temperatura prestabilita con piccole e opportune aggiunte di acqua bollente.

Per fare questa soluzione perfettamente satura si introducono 40 grammi circa di selenite pura, passata allo staccio di 4900 maglie, in quattro litri di acqua distillata e si agita a brevi intervalli per *8 ore almeno*, mantenendo ben costante la temperatura cui si dovrà poi operare. Si può anche sospendere l'agitazione per riprenderla il giorno seguente, purchè durante la notte la temperatura dell'ambiente, che secondo la stagione potrà variare fra 12° e 30°, diminuisca, altrimenti la solubilità della selenite aumenta, e dopo successivo raffreddamento sino alla temperatura iniziale, la soluzione conserverebbe a lungo un lievissimo grado di soprassaturazione che è necessario evitare. Dopo 8 ore di scotimento si versa il latte di selenite sopra un filtro liscio che possa contenerne un litro e mezzo circa a fine di eseguire la filtrazione in breve tempo.

Una seconda condizione pure importantissima, rispetto alla determinazione del gesso attivo nel minerale cotto, è quella di sapere quanto si deve impiegare di questo e della soluzione normalmente satura, che per comodo e brevità di discorso indicherò in seguito colla lettera *A* : con *T* indicherò la temperatura.

Le non poche e non dubbie prove fatte a tale intento mi hanno fatto ben certo che per ottenere buoni risultati bisogna sempre impiegare un litro della soluzione A per un grammo di gesso cotto. Potrebbe bastare $^1/_2$ litro soltanto, quando la quantità del gesso attivo nella presa rapida non superasse il 50 %, ma in mancanza di prove e per un prodotto di composizione praticamente tanto variabile, questa circostanza non può essere riconosciuta e stabilita colla necessaria approssimazione e sicurezza.

Ora dirò come il saggio deve essere eseguito.

Si fa cadere 1 grammo e $^1/_2$ di gesso cotto industrialmente, passato allo staccio di 4900 maglie, e meglio ancora se ridotto a maggior finezza in mortaio di agata, entro matraccio conico dell'Erlenmeyer contenente al preciso 1 litro e $^1/_2$ della soluzione *A* alla temperatura *T* cui fu preparata, e si agita senza interruzione per 20 minuti, dopo i quali si versa il liquido torbido entro un grande filtro senza pieghe, che ne possa contenere non meno di 1 litro. Allorchè la soluzione passa limpida, se ne raccoglie esattamente 1 litro entro pallone tarato e poi si versa entro matraccio conico o in bicchiere da precipitato.

In questo litro di soluzione soprassatura che chiamerò B, si trova

il sale esistente in 1 litro della soluzione satura A, più il solfato di calcio corrispondente al gesso attivo solubile che si trova in 1 grammo del gesso cotto messo in prova.

Allora in 1 litro della soluzione A si versa un eccesso di soluzione di carbonato sodico; si porta all'ebollizione per convertire in polvere il carbonato di calcio gelatinoso; si raccoglie il precipitato su filtro di carta pura, seccato a 100° e pesato; si lava il carbonato con acqua bollente; si piega il filtro su se stesso e si comprime fra carta sciugante, e infine si pone a mantiene per 3 o 4 ore entro stufa a 100°, e si pesa di nuovo.

L'aumento di peso P del filtro fa conoscere la quantità di carbonato di calcio equivalente a tutto il solfato, supposto anidro, esistente in 1 litro della soluzione A.

D'altra parte si ripete la stessa operazione sopra ugual volume, ossia un litro, della soluzione soprassatura B.

L'aumento di peso del filtro sarà P'. La differenza P'-P dà la quantità di carbonato di calcio corrispondente al gesso attivo, supposto anidro, che la soluzione A ha sciolto in 1 grammo del gesso cotto.

Dalle due formole $CaCO_3$ e $CaSO_4$ si deduce che 100 parti in peso di carbonato di calcio equivalgono e corrispondono a 136 di solfato anidro.

Prima di questo metodo avevo pensato di agitare per 20 minuti 1 grammo di gesso cotto, finamente polverizzato, con 1 litro della soluzione A, di filtrare e di tenere il recipiente contenente la soluzione soprassatura filtrata immerso per mezz'ora in acqua bollente a fine di far deporre il sale eccedente, e di determinare la quantità di questo. Ma il processo, che per essere razionalissimo mi ha fatto perdere molto tempo, riesce di difficile esecuzione, richiedendo troppe operazioni delicate e molto tempo, e conduce a risultati incerti e quasi sempre meno esatti del precedente. Qui l'ho accennato soltanto come semplice avvertimento di un inutile mio tentativo.

A questo punto debbo fare a me stesso una domanda che mi potrebbe giungere da altri non inaspettata ed è questa:

Quella quantità di gesso cotto finissimo che non si scioglie dopo averlo agitato per 20 minuti con un volume conveniente di soluzione satura di solfato di calcio, si può realmente considerare nelle malte quale corpo inerte e senza efficacia nel loro indurimento finale?

Certamente il gesso che non si scioglie nelle predette condizioni non è attivo nella presa rapida delle malte nel modo ordinario del loro impiego, vale a dire in istato di poltiglia alquanto molle e fluida. D'altra parte nella esecuzione del saggio, l'agitazione può essere protratta senza inconveniente molto più di 20 minuti, 1 ora ad esempio, ma quasi senza alcun vantaggio.

Comunque sia, è fuori d'ogni dubbio che il saggio da me proposto riesce preziosissimo nel controllo della fabbricazione del gesso cotto in un dato forno, e come prova semplice, rigorosa e sicura nel confronto delle qualità di gessi di diversa provenienza e fabbricazione.

Determinazione dell' acqua igroscopica nel minerale crudo

Il Jagnaux, nel suo Trattato di analisi più sopra menzionato, dà per buono il metodo che riporto fedelmente tradotto: « *Si mettono 10 grammi di pietra da gesso ridotto in polvere entro una capsula di platino, si pesa e si dissecca a 100° sino a peso costante. Si pesa: la perdita di peso indica l' acqua igroscopica* ».

Ricorderò che in una mia Nota, pubblicata negli atti dell' Accademia del 1907, dimostrai che la selenite pura, riscaldata a 100° *sino a peso costante*, perde non solo l' acqua igroscopica, ma anche i $^3/_4$ dell' acqua di cristallizzazione, trasformandosi in $CaSO_4 . 0,5H_2O$.

Il Prof. Gianoli presentò alla Società chimica di Milano una Nota (1903) « *Sul controllo chimico del gesso* » nella quale, proponendo un metodo per determinare l' aumento di peso che avviene nel gesso cotto per effetto della idratazione, consiglia con ragione di disseccare la massa idratata nell' aria e nel vuoto, e non in stufa a 100°.

Conseguentemente, per determinare nella pietra da gesso l'acqua igroscopica, bisogna polverizzare finamente il minerale, pesarne 5 o 10 grammi entro capsula di porcellana o di vetro, e lasciare questa entro essiccatore ad acido solforico, nel quale si possa fare il vuoto, sino a che due pesate successive, fatte a debita distanza, sono identiche.

Si noti che anche il gesso cotto contiene talvolta piccole quantità di acqua igroscopica, la cui determinazione può esser fatta come si è detto per il minerale crudo.

Si può anche disseccare entro stufa ad acqua, a condizione di

tenerla a temperatura non superiore a 55° o tutto al più fra 55° e 60°.

In entrambi i casi la perdita di peso non sarebbe però dovuta soltanto alla dispersione dell'acqua igroscopica, quando il minerale crudo contenesse solfato di magnesio o solfato di sodio idrati.

Determinazione di tutta l'acqua esistente nel minerale e nel gesso cotto

Introdurre in un piccolo matraccio conico piuttosto alto, con bocca larga ed esattamente pesato, 5 grammi di minerale o di gesso cotto, tenere il recipiente immerso in bagno ad olio per 1 ora a 150° circa all'intento di scacciare l'acqua igroscopica e quasi tutta l'acqua di cristallizzazione. Poscia applicare al matraccio un tappo a due fori portante due tubi a squadra per far passare nel recipiente una debolissima corrente di aria, e continuare il riscaldamento per un'altr'ora dopo aver portato il bagno a 300°. Quindi si sospende il riscaldamento, si pulisce con ogni cura all'esterno il matraccio prima con una pezza qualunque, poi con cotone bagnato nello spirito o nella benzina, si asciuga e si pesa. La perdita di peso fa conoscere la quantità totale di acqua esistente in 5 grammi del gesso in prova.

Questa operazione non potrebbe dare risultati molto esatti quando il minerale crudo contenesse quantità rilevanti di materie organiche. A 300° certe sostanze bituminose possono almeno parzialmente volatilizzare, altre invece, bituminose o no, andar soggette ad una decomposizione più o meno profonda, laddove alla stessa temperatura e in presenza del poco vapor d'acqua che può fornire il gesso dopo essere stato scaldato per 1 ora a 150°, difficilmente avverrà la decomposizione del carbonato di calcio che il minerale spesso contiene.

Il Jagnaux consiglia di dosare insieme nella pietra da gesso, ossia nel minerale crudo, l'acqua e l'anidride carbonica, scaldandone 5 grammi in crogiuolo di platino al calor rosso, ma questo metodo darà risultati soddisfacenti sol quando si abbia certezza che il minerale è privo di materie organiche e di altri corpi abbastanza volatili ad alta temperatura, come ad esempio, il cloruro di sodio che non è raro di trovare nei giacimenti di selenite.

Determinazione dell'acqua assorbita nel gesso cotto

È questa determinazione importantissima per le preziose indicazioni che somministra sugli effetti che la cottura ha prodotto nel minerale, quando siano particolarmente ben conosciute le quantità di solfato di calcio, di acqua e delle sostanze estranee insolubili e inerti che il prodotto cotto contiene; indicazioni che sarebbero però erronee allorchè il minerale avesse fra le sue impurezze quantità notevoli di solfato di sodio e di magnesio, cioè di sali che nel minerale crudo contengono molt'acqua di cristallizzazione, che perdono durante la cottura e riprendono avidamente nella confezione delle malte.

Del resto è cosa ben nota che lo stesso minerale cotto in condizioni diverse per intensità e durata di riscaldamento assorbe e consolida più o meno di acqua, e che il meglio cotto e più attivo nella presa è quello che se ne appropria di più nel fenomeno della sua idratazione.

La prova si eseguisce introducendo in una piccola vaschetta di vetro, fornita di coperchio ed esattamente pesata, 1 grammo di gesso cotto finamente polverizzato e 2 cm^3 di acqua distillata, con cui la polvere deve essere accuratamente spappolata mediante un piccolo pestello. Si lascia a sè l'impasto 2 ore sotto campana di vetro in atmosfera molto umida; poi si pone la vaschetta scoperta entro essiccatore nel quale si fa il vuoto, e vi si lascia sino a che due pesate, fatte a distanza di due o tre ore, risultano uguali. Allora si chiude la vaschetta col suo coperchio e si pesa. L'aumento di peso fa conoscere la quantità di acqua assorbita da 1 gramma di gesso cotto, purchè, come si disse, questo sia privo di Na_2SO_4 e di $MgSO_4$.

Non è consigliabile di produrre l'essiccamento in stufa fra 50° e 55°.

È poi facile calcolare che 1 gramma di gesso cotto supposto puro, completamente anidro e idratabile, dovrebbe assorbire gr. 0,264 di acqua, di guisa che la cottura sarà tanto meglio fatta quanto più la proporzione dell'acqua assorbita dal solfato di calcio, realmente esistente in 1 gramma di minerale, si avvicina a questa quantità teorica. Qualora invece se ne scosti molto, è sicuro indizio o che la proporzione delle sostanze eterogenee non idratabili è più o meno forte, o che il minerale fu troppo cotto.

Le conclusioni cui si vorrebbe giungere, supponendo che l'acqua rimasta nel minerale dopo cottura sia in forma di $CaSO_4.0,5H_2O$, mi sembrano un po' arbitrarie e non abbastanza giustificate, sia perchè havvi del gesso cotto, come la selenite disidratata per alcune ore a 140° e a temperatura anche maggiore, solubilissimo nella soluzione satura di solfato di calcio ed atto alla presa rapida, quantunque contenga una quantità di acqua molto inferiore a quella del composto $CaSO_4.0,5H_2O$, sia perchè in causa del modo imperfetto con cui la cottura del minerale viene generalmente praticata, nel prodotto cotto si riscontrano di sovente o sempre quantità non lievi e talvolta forti di gesso crudo.

Determinazione nel minerale e nel gesso cotto dei corpi estranei insolubili

I corpi estranei minerali che soglionsi trovare nella pietra da gesso e che si considerano come insolubili nell'acqua, sono l'argilla, la silice, i carbonati di calcio e di magnesio, l'idrato di ferro e più raramente i solfati di bario e di stronzio.

Il Jagnaux determina ad un tempo la quantità di solfato di calcio e di questi corpi eterogenei insolubili agitando, complessivamente per 5 giorni e a più riprese, 2 grammi di minerale ridotto in polvere finissima con 9 litri circa di acqua distillata, operando a temperatura ordinaria. Raccoglie il residuo su filtro pesato, lava con acqua fredda, dissecca e pesa di nuovo. D'altra parte in un volume ben misurato della soluzione limpida così ottenuta, precipita l'acido solforico col cloruro di bario, e dalla quantità del solfato di bario deduce quella del solfato di calcio.

Prima di tutto queste operazioni richiedono troppo tempo. In secondo luogo è da osservare che, quando fra le impurità del gesso si trovano in abbondanza il carbonato di calcio e il carbonato di magnesio, l'errore che si commette nella determinazione dei corpi estranei sarebbe molto grave in causa della non assoluta insolubilità di questi sali, sapendosi che 1 litro solo di acqua distillata dopo lunga agitazione può sciogliere all'incirca g. 0,012 (a 23°,8 Hollemann) o g. 0,059 (acqua fredda Fresenius) di $CaCO_3$ e più ancora di $MgCO_3$. L'errore sarebbe praticamente trascurabile se i corpi estranei esistenti nella pietra naturale fossero l'argilla, la silice e i solfati di bario e di stronzio. In terzo luogo il metodo raccomandato dal Jagnaux non potrebbe estendersi al saggio del minerale cotto. Infine. il dedurre

la quantità del solfato di calcio da quella del solfato di bario precipitato dalla soluzione del minerale, presuppone che questo sia privo di solfati solubili all'infuori del solfato di calcio. È noto invece che in natura vi sono pietre da gesso che contengono più o meno di solfato di sodio e di solfato di magnesio.

Era quindi opportuno ricercare un metodo di determinazione dei corpi estranei insolubili che fosse abbastanza rapido, semplice, sicuro, e nel tempo stesso applicabile al saggio tanto del minerale crudo, quanto del cotto.

La riuscita del tentativo non poteva essere incerta nè difficile, ricordando un fatto ben noto, cioè che vi sono parecchi corpi che, sciolti nell'acqua, aumentano di molto la solubilità del solfato di calcio, e che alcuni di essi non accrescono la solubilità dei corpi estranei che il gesso può contenere, e particolarmente del carbonato di calcio e del carbonato di magnesio. Restava così escluso l'impiego del cloruro di ammonio e indicatissimo invece il cloruro di sodio.

Il processo che io propongo si fonda sui fatti seguenti ben accertati:

1° Gr. 1 di selenite pura, passata allo staccio di 4900 maglie, si scioglie completamente a temperatura ordinaria (16°) in 120 cm^3 di soluzione semisatura di cloruro di sodio dopo 8 o 10 minuti di agitazione.

Si noti che per soluzione semisatura a temperatura ordinaria intendo realmente una soluzione satura, alla quale siasi aggiunto un ugual volume di acqua distillata.

2° Gr. 1 di gesso purissimo cotto per 1 ora al calor rosso e passato allo staccio di 4900 maglie, si scioglie completamente a temperatura ordinaria (16°) in 150 cm^3 della soluzione semisatura di cloruro di sodio dopo 13 minuti circa di agitazione.

In questi esperimenti il riscaldamento della soluzione sarebbe non solo inutile ma nocivo.

In base a questi fatti ecco come si determina la quantità dei corpi eterogeni insolubili esistenti nel minerale crudo, supposto privo di sostanze bituminose insolubili.

Si introducono in matraccio conico 2 grammi di minerale, passato allo staccio di 4900 maglie e fatto ancor più fino in mortaio di agata, e 250 cm^3 o poco più della soluzione semisatura di cloruro di sodio: si agita per 20 minuti a temperatura ordinaria e, dopo mez-

z'ora circa di riposo, si versa il liquido torbido e si raccoglie la sostanza insolubile su filtro di carta pura, seccato a 100° e pesato: si lava la sostanza stessa sul filtro con acqua bollente sino a che il liquido che passa non dà più la reazione caratteristica dei solfati. Poscia si pone il filtro in stufa a 100° e, dopo completo essiccamento, si pesa. L'aumento di peso del filtro fa conoscere la quantità delle sostanze minerali insolubili contenute in due grammi del minerale.

Per fare questa determinazione sul gesso cotto si opera nello stesso modo, soltanto che per 2 grammi di sostanza bisogna impiegare 300 cm^3 o poco più di soluzione semisatura di cloruro di sodio invece di 250.

La ragione per cui non si può impiegare in questo saggio la soluzione di cloruro di ammonio è che essa, anche a temperatura ordinaria, scioglie quantità non trascurabili di $CaCO_3$, e molto e rapidamente di $MgCO_3$.

A conferma, del resto non necessaria, di questo inconveniente sta il fatto che quando il gesso fra le sue impurezze contiene quantità rilevanti di $CaCO_3$ e di $MgCO_3$, come la selenite delle cave bolognesi, l'impiego della soluzione di NH_4Cl, invece di quella di NaCl dà sempre un residuo insolubile minore.

Dirò tuttavia che, a temperatura ordinaria, 1 gramma di selenite pura, passata allo staccio di 4900 maglie, si scioglie perfettamente dopo 10 minuti circa di agitazione in 101 cm^3 di una soluzione contenente in 100 cm^3 grammi 8 di cloruro di ammonio; e 1 gramma di solfato purissimo anidro, passato allo staccio di 4900 maglie e ottenuto riscaldando per 1 ora della selenite al calor rosso, si scioglie in 140 cm^3 della medesima soluzione dopo 20 minuti circa di agitazione.

Determinazione della quantità di solfato di calcio nel minerale e nel gesso cotto

Nel dubbio che il gesso possa contenere solfato di sodio o solfato di magnesio e per risparmiare la ricerca qualitativa non breve di questi sali, si opera come segue.

Introdurre in un matraccino conico $^1/_2$ gramma di minerale o di gesso cotto passato allo staccio di 4900 maglie e ridotto ancor più fino

in mortaio di agata: aggiungere 60 o 70 cm^3 della soluzione semisatura di cloruro di sodio: agitare per 20 minuti: filtrare se il liquido è torbido, e lavare con acqua bollente sino a che la soluzione che passa non dà più la reazione dei solfati: raccogliere questa entro bicchiere da precipitato: aggiungere $1/2$ gramma circa di cloruro di ammonio per impedire la precipitazione del magnesio e nella soluzione, portata all'ebollizione, precipitare il calcio con $1/2$ gramma circa di ossalato ammonico sciolto in poc'acqua bollente: raccogliere l'ossalato di calcio su filtro, lavare con acqua bollente e dopo essiccamento in stufa trasformarlo in CaO o in $CaCO_3$ colle avvertenze e i metodi ben conosciuti.

Qualora con saggi qualitativi sia stato ben assicurato che il gesso da assaggiare è privo di altri solfati all'infuori di $CaSO_4$, si può trattare, come è stato detto precedentemente, $1/2$ gramma di gesso con 60 o 70 cm_3 della soluzione semisatura di cloruro di sodio, e nel liquido filtrato reso bollente e leggermente acido con HCl precipitare l'acido solforico col cloruro di bario. Dalla quantità del solfato di bario si deduce quella del solfato di calcio.

Esclusa nel gesso la presenza di altri solfati solubili si può anche agitare a temperatura ordinaria per 10 minuti circa, $1/2$ gramma di polvere finissima di gesso crudo o cotto con 50 cm^3 di acido cloridrico diluito, formato con 5 cm^3 di HCl fumante e 45 cm^3 di acqua distillata. Se dopo questo trattamento la soluzione è torbida, si filtra e si lava con acqua bollente sino a che il liquido che passa non dà più le reazione dei solfati: alla soluzione filtrata e bollente si aggiunge il cloruro di bario, e poi si lascia raffreddare. È superfluo accennare alle altre operazioni che occorrono al compimento di questa ricerca.

Determinazione del solfuro di calcio nel gesso cotto

Dall'odore di idrogeno solforato che si svolge bagnando un po' di gesso con alcune gocce di acido cloridrico diluito si scopre facilmente la presenza del solfuro di calcio e sino ad un certo punto se il sale ne contiene soltanto tracce o quantità ragguardevoli.

La presenza del solfuro di calcio nel gesso cotto di recente fabbricazione può significare particolarmente che il minerale, da cui è derivato, conteneva materie organiche, o che la riduzione parziale del solfato è avvenuta per azione dei prodotti di una combustione

incompleta del combustibile (H, CO, carburi di idrogeno e fumo), ciò che in una cottura ben condotta dovrebbe essere impedito. Qualche volta la trasformazione avviene per entrambi queste cause.

Indizio sicuro della presenza delle materie organiche non volatili nel minerale crudo si ha quando la sua polvere, riscaldata al calor rosso fuori del contatto dell'aria e di gas riducenti, bagnato con acido cloridrico dà svolgimento di H_2S. Se invece il solfuro di calcio apparisce soltanto dopo la cottura nei forni, la riduzione è allora effettuata dai prodotti di combustione incompleta del combustibile. È pure da osservare che la trasformazione del solfato in solfuro avviene ad una temperatura molto superiore al grado di calore che conviene alla buona cottura del minerale.

Per determinare nel gesso cotto la quantità di solfuro di calcio, si introducono 4 grammi di sostanza, ridotta in polvere finissima, entro matraccio da 400 cm^3 e 50 cm^3 circa di acqua per avere un latte denso sul quale si fanno cadere sollecitamente, a temperatura ordinaria, 200 cm^3 di acido cloridrico diluito (40 cm^3 di HCl fumante e 160 cm^3 di acqua) in cui precedentemente si sia fatto sciogliere all'ebollizione 1 gramma di anidride arseniosa finamente polverizzata. Si chiude subito il recipiente con tappo di gomma e si dibatte fortemente per 15 minuti. Così tutto il solfato di calcio si scioglie e lo zolfo del solfuro si trasforma in trisolfuro di arsenico, il quale resta misto ai corpi estranei insolubili nell'acido cloridrico che il minerale generalmente contiene. Dopo un po' di riposo si filtra e si lava accuratamente la sostanza rimasta sul filtro con acqua distillata a temperatura ordinaria: poscia si stende il filtro sul fondo di una capsula di porcellana in cui si versa ammoniaca diluita quanto basta per sciogliere il solfuro di arsenico: si filtra di nuovo, si lava alcune volte con soluzione diluitissima di ammoniaca e in seguito con acqua distillata. Al liquido passato sotto il filtro si aggiunge prima acido cloridrico sino a reazione fortemente acida e poi un po' di soluzione di H_2S. Dopo un po' di riposo, si raccoglie il solfuro di arsenico riprecipitato su piccolo filtro seccato a 100° e pesato, si lava con soluzione allungata di H_2S, indi si secca in stufa a 100° e si pesa. L'aumento di peso del filtro dà la quantità As_2S_3 ottenuta da 4 grammi del gesso cotto in prova. 100 parti in peso di As_2S_3 corrispondono a 87,8 di CaS.

Ma raramente il gesso cotto che impiegano i costruttori contiene

quantità apprezzabili di solfuro di calcio. La ricerca quantitativa di questo solfuro potrà invece essere opportuna quando, per certe applicazioni del gesso, si pratica di cuocere nei forni una mescolanza di piccoli pezzi di minerale e di combustibile, in generale di litantrace; ed allora è buona regola di fare questa determinazione prima che il materiale cotto sia stato lungamente esposto all'aria.

Determinazione delle materie organiche nel minerale crudo

In questa ricerca, che, com'è noto, non può essere diretta a determinare la quantità reale di sostanze organiche esistenti nella selenite, è possibile applicare il processo, che viene seguito nel saggio delle acque potabili, a condizione che le dette sostanze siano solubili a caldo in acido solforico diluito e che la pietra da gesso sia priva di cloruro di sodio.

Ho detto possibile, perchè a temperatura prossima all'ebollizione 1 gramma di selenite pura, finamente polverizzata, si scioglie facilmente e completamente in 120 cm³ di acido solforico diluito (10 cm³ di H_2SO_4 concentrato in 500 cm³ di acqua). La soluzione mantenuta calda, rimane limpida anche se si aggiunge ad essa un eccesso relativamente forte di acido ossalico.

Conseguentemente la ricerca delle materie organiche va condotta nel modo seguente.

In un bicchiere da precipitato si mette 1 gramma di gesso crudo passato allo staccio di 4900 maglie e 120 cm³ di acido solforico diluito, preparato come ho detto più sopra: poi si scalda ad una temperatura prossima all'ebollizione, agitando ad un tempo il liquido con bacchettino di vetro. Se la pietra da gesso contiene argilla, silice o solfato di bario e di stronzio, la soluzione riuscirà torbida, ma, almeno in generale, non tanto da nascondere una colorazione anche lievissima prodotta da permanganato di potassio. Nel caso però che l'intorbidamento fosse troppo forte, converrebbe trattare nello stesso modo un grammo e $^1/_2$ del minerale polverizzato, lasciar deporre a caldo le sostanze insolubili e dalla soluzione limpida prelevarne per decantazione i $^2/_3$. Sulla soluzione così preparata, sia poi del tutto limpida o no, si opera come suol farsi su 100 cm³ di acqua potabile, avendo già in pronto le due soluzioni centinormali di permanganato potassico e di acido ossalico.

La determinazione del carbonato di calcio, del carbonato di ma-

gnesio, dell'argilla, della silice, dell'ossido di ferro, del cloruro di sodio, del solfato di sodio e del solfato di magnesio sarà argomento di un'altra Nota. Dirò soltanto che la precipitazione del cloro in forma di cloruro di argento in soluzione neutra o nitrica di solfato di calcio è tutt'altro che operazione sicura ed esatta; e ciò indipentemente dalla poca solubilità del solfato di argento, la quale sarebbe già sufficiente operando a caldo.

Bologna — Laboratorio di chimica docimastica della R. Scuola di Applic. per gl'Ingegneri.

Su una reazione dello iodioione.

Nota di R. CIUSA e A. TERNI

(Giunta il 19 aprile 1913.)

L'ioduro di mercurio ammonio si ottiene per azione dell'ammoniaca o dei sali d'ammonio sulla soluzione alcalina dell'iodo mercurato potassico, e sulla formazione di questo composto si fonda la ben nota reazione di Nessler per la ricerca dell'ammoniaca.

Lo stesso composto si può ottenere, come diremo subito, anche quando si aggiunga la soluzione di un ioduro alla soluzione ammoniacale di nitrato mercurico.

Se si scioglie il nitrato mercurico in un eccesso di ammoniaca si ha un liquido dal quale per aggiunta di acqua, cloruri, bromuri, e ioduri si ottengono precipitati costituiti rispettivamente da nitrato, cloruro, bromuro e ioduro di mercurioammonio uniti o no ai corrispondenti sali d'ammonio.

Il precipitato ottenuto per aggiunta d'acqua, lavato sul filtro con acqua bollente e seccato sino a peso costante dà all'analisi numeri che corrispondono a quelli richiesti dal nitrato di mercurio ammonio di L. Pesci [1]:

$Hg_2N.NO_3$. Calcolato Hg: 84,03; N: 5,88

Trovato Hg: 84,31; N: 5,76; 5,88.

Per aggiunta di cloruro d'ammonio alla soluzione ammoniacale del nitrato di mercurioammonio si ha un precipitato bianco cristallino che altro non è che il cosidetto *precipitato bianco fusibile.*

[1] Gazz. chim. XX, 489-491 (1890).

Per l'analisi il precipitato fu lavato con ammoniaca e seccato su acido solforico sino a peso costante:

$Hg_2.N.Cl.3NH_4Cl$. Calcolato Hg: 65,57; N: 9,18
Trovato Hg: 66,05; N: 9,07.

Per aggiunta di bromuro d'ammonio si ottiene un precipitato bianco che, lavato con acqua bollente prima per decantazione e poi nel filtro, si trasforma in una sostanza colorata in giallo vivo: all'analisi questa sostanza dà numeri che si avvicinano assai a quelli richiesti dal bromuro di mercurioammonio:

$Hg_2N.Br$. Calcolato Hg: 80,94; Trovato: 79,43.

La sostanza bianca si trasforma nella gialla sia per riscaldamento con acqua, sia col lavaggio prolungato (perdendo bromo): essa è assai verosimilmente costituita da uno dei sali doppi del bromuro di mercurioammonio con bromuro d'ammonio descritti da L. Pesci [1]. Il precipitato giallo si può ottenere infatti direttamente impiegando una soluzione molto diluita di bromuro d'ammonio: quando questo bromuro di mercurioammonio si faccia bollire con una soluzione concentrata di bromuro d'ammonio si trasforma nella sostanza bianca capace alla sua volta di perdere col lavaggio bromuro d'ammonio. Questa osservazione è stata già fatta anche da L. Pesci a proposito dei sali doppi su menzionati (l. c.).

Se finalmente alla soluzione ammoniacale di nitrato mercurico si aggiunge un ioduro [2] si ottiene il precipitato rosso-bruno dell'ioduro di mercurioammonio:

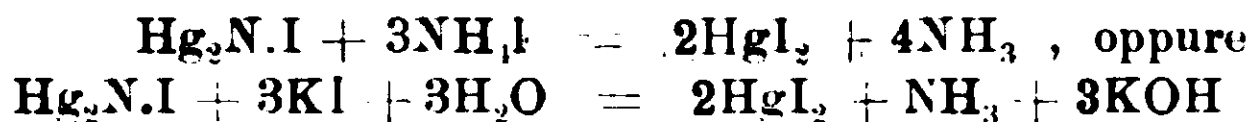
$Hg_2N.I$ Calcolato Hg: 74,00; Trovato Hg: 74,60.

La soluzione ammoniacale di nitrato mercurico contiene dunque il nitrato di mercurioammonio in equilibrio coi diversi sali doppi che esso è capace di dare col nitrato d'ammonio e acqua: per aggiunta di un cloruro, bromuro o ioduro si ha quindi un semplice doppio scambio:

$$Hg_2N.NO_3 + NH_4X = Hg_2N.X + NH_4NO_3$$

[1] Gazz. chim. XIX, 509, (1889). Vedi anche H. Gaudechon, C. R. *150*, 467; H. Gaudechon, Contribution a l'étude des composés de Dimercuriammonium, Paris 1910. Anu. Chimie et Physique, [8], *22*, 145.

[2] In piccola quantità: un eccesso di ioduro scompone quantitativamente, come ha dimostrato L. Pesci, l'ioduro di mercurio ammonio secondo l'equazione:

$$Hg_2N.I + 3NH_4I = 2HgI_2 + 4NH_3\text{ , oppure}$$
$$Hg_2N.I + 3KI + 3H_2O = 2HgI_2 + NH_3 + 3KOH$$

A seconda poi della concentrazione o della tendenza dei singoli sali aloidi di mercurioammonio a dare dei sali doppi essi precipitano o no come tali [1].

Data la grande sensibilità della reazione di Nessler per l'ammoniaca, si è portati immediatamente a pensare che la soluzione ammoniacale di nitrato mercurico possa essere impiegata come reattivo dello iodoione, e che la sensibilità di tale reattivo non dovesse essere inferiore di molto a quella del reattivo di Nessler per l'ammoniaca. Le esperienze hanno infatti pienamente confermato questa nostra previsione.

Il reattivo si prepara sciogliendo gr. 10 di nitrato mercurico in 50 cc. di acqua acidulata con 5 cc. di acido nitrico, ed aggiungendo quindi 60 cc. di ammoniaca concentrata.

Per svelare la presenza di un ioduro bisogna aggiungere 1 cc. circa (o più nel caso di molto iodio) di questo liquido alla soluzione da esaminare, col che si ha immediatamente il precipitato o la colorazione dovuta all'ioduro di mercurioammonio, assieme s'intende al precipitato che si ha sempre per diluizione con acqua del reattivo.

La sensibilità di questa reazione è molto superiore a quella di ogni altro reattivo finora impiegato per la ricerca dello iodio: infatti abbiamo ottenuto una reazione evidente anche operando sopra una soluzione di ioduro potassico al $1 : 10^6$. Naturalmente coll'aumentare della diluizione l'intensità del colore va diminuendo: così mentre alle concentrazioni di 1 : 1000 ; 1 : 16000 ; 1 : 25000 si ottiene un'intensa colorazione giallo-rossa, diluendo ancora fino al caso limite ($1 : 10^6$) il liquido per aggiunta del reattivo si colora in giallo chiaro. In quest'ultimo caso la colorazione appare solo dopo un certo tempo, ma può essere osservato benissimo specialmente operando in un alto cilindro di vetro. Lasciando qualche tempo in riposo il liquido si vede depositarsi sul fondo del recipiente un sottile stratto di precipitato nettamente colorato in giallo. In questo modo la reazione si può osservare anche per una diluizione doppia.

Naturalmente si può pure eseguire la reazione aggiungendo al reattivo la soluzione da analizzare: si ottiene così reazione evidente

[1] Evidentemente in modo analogo si potranno ottenere altri composti mercurio-ammonici.

anche aggiungendo cc. 0,1 di soluzione di ioduro potassico al 0,25 °/₀₀. Si riesce a svelare gr. 0,000025 di ioduro potassico.

Tutti gli altri reattivi non servono a svelare così piccole quantità di iodoione: il nitrato d'argento p. es. non dà nella soluzione di ioduro potassico all'1 : 10^6 alcun precipitato. Non si ha del pari alcuna colorazione per aggiunta di ac. nitroso e salda d'amido (sensibitità della reazione 1:500000), e tanto meno per aggiunta di acido nitroso e solfuro di carbonio (sensibilità della reazione 1:48160). Non si ha neppure alcun precipitato o colorazione per aggiunta di cloruro di palladio o cloruro di platino (sensibilità della reazione 1:65789).

La reazione è stata studiata anche in presenza di cloruri e di bromuri per stabilire se la sua attitudine a svelare l'iodioione si mantiene anche in presenza di cloroione e di bromoione.

In presenza di cloruri, anche in grandissima quantità, la reazione è sempre evidente perchè il reattivo, come abbiamo già detto, dà coi cloruri un precipitato bianco. Bisogna però tener presente che, nel caso di un forte eccesso di cloruri e quando la quantità dell'ioduro è inferiore ad un certo limite (gr. 0,0005 di KI), il precipitato che si ottiene per aggiunta del reattivo appare dapprima colorato in bianco: lasciando a sè il liquido per un certo tempo a poco a poco compare la colorazione giallo-rossa dovuta agli ioduri. Tale colorazione può essere ottenuta più rapidamente portando all'ebullizione il liquido contenente il precipitato.

In presenza di bromuri la reazione è ancora sensibile: abbiamo già detto che i bromuri possono dare, in presenza del reattivo, o il precipitato giallo chiaro di $Hg_2N.Br$, se la soluzione è diluita, o il precipitato bianco formato dallo stesso composto addizionato con una o più molecole di bromuro quando la soluzione è concentrata. Il limite della concentrazione per ottenere il precipitato bianco è di circa 1 °/₀ di RBr. Quando dunque il liquido da esaminare contiene più dell'1 °/₀ di RBr e quantità di ioduri corrispondente a gr. 0,0005 di KI (o più) per aggiunta del reattivo si ottiene subito la colorazione dell'iodione. Se invece la quantità di ioduro è inferiore si ottiene solo il precipitato bianco. In questo caso basta riscaldare il liquido con precauzione: dapprima compare la colorazione giallo-chiara, dovuta al composto Hg_2NBr , colorazione che continuando il riscaldamento fino all'ebullizione si converte a poco a poco in quella giallo-rossa del composto Hg_2NI.

Se finalmente la quantità del bromuro è tale da produrre il precipitato giallo (meno dell'1 °/₀ di KBr) e l'iodio presente è circa gr. 0,0005 (o più), la colorazione che si ottiene è nettamente ed evidentémente giallo-rossa: se la quantità di ioduro è minore si ottiene la colorazione giallo-chiara del bromuro, che però passa ad un tono più intenso per riscaldamento. In quest'ultimo caso solo colla pratica o meglio con esperienze di confronto si può apprezzare la differenza del colore. Tutti questi risultati possono essere raccolti nel quadro seguente.

Quantità di KCl	Quantità di KBr	Quantità di KJ	Reazione
Qualsiasi	più dell'1 °/₀	più di 0,0005 gr.	Subito evidente.
»	id. id.	meno di 0,0005 gr.	Il precipitato bianco diventa per riscaldamento prima giallo-chiaro poi giallo-rosso.
»	meno dell'1°/₀	più di 0,0005 gr.	Subito evidente.
»	id. id.	meno di 0,0005 gr.	Precipitato bianco o giallo-chiaro che per riscaldamento passa al giallo-rosso.

Bologna — Istituto di chimica generale della R. Università e Istituto di chimica docimastica della R. Scuola d'applic. per gl'Ingegneri.

Sui prodotti d'addizione dei derivati del trinitrobenzolo con alcune sostanze aromatiche azotate

Nota di R. CIUSA e L. VECCHIOTTI.

(Giunta il 19 aprile 1913).

Gli indoli si addizionano molecola a molecola coll'acido picrico per fornire i corrispondenti picrati che servono così bene a riconoscerli ed a purificarli: non sono stati però studiati prodotti d'addizione con altri trinitrobenzolderivati, se si eccettua quello dell'indolo col trinitrobenzolo $C_8H_7N . C_6H_3(NO_2)_3$ (¹) e quello del carbazolo col cloruro di picrile. Quest'ultimo prodotto è formato, come ha trovato Wedeckind (²), da una molecola di carbazolo e due di cloruro di picrile; nel picrato invece i due corpi si uniscono molecola a molecola (³). Se si va a ricercare la ragione della composizione, per dirla così, insolita di questo picrilderivato bisognerà trovarla nella presenza del secondo gruppo benzolico del carbazolo. Anche per gli indoli si verifica quindi come caso limite la regola di Bruni secondo la quale il numero massimo di molecole di trinitrobenzolderivato che si addiziona è uguale al numero dei nuclei benzolici liberi.

I composti d'addizione si considerano attualmente come i composti complessi della chimica organica (⁴): appare subito evidente perciò come sia necessario studiarli e prepararli in grande numero per poter vedere, ove sia possibile, quale sia il luogo chimico d'attacco della molecola, o delle molecole, del trinitrobenzolderivato, non solo, ma per ricercare le relazioni che intercedono fra la costituzione del corpo addizionante, il colore del composto d'addizione e il numero di molecole di trinitrobenzolderivato che si addizionano.

Le questione della colorazione non è certamente la meno interessante: essa è però la meno accessibile alle ricerche.

Per ciò che si riferisce al numero di molecole di trinitrobenzolderivato che si addizionano le nostre ricerche hanno portato ancora

(¹) Romburg, Recueil d. t. chimiques Pays-Bas, *14*, 66.
(²) Ber., *33*, 434.
(³) Graebe e Glaser, Ann., *163*. 343.
(⁴) A. Werner, B. *42*, 4324; H. Ley, Die Beziehuugen zwischen Form und Konstitution, pag. 56. Leipzig (Hirzel); R. Ciusa. Rendiconti Acc. Lincei, XX, II, 523; R. Ciusa e L. Vecchiotti, Rendiconti R. Acc. Lincei. XX. II, 377, Gazz. *42* 1, 550.

una volta una conferma alla regola di Bruni su accennata. Il carbazolo ha fornito composti d'addizione con una molecola di trinitrobenzolo, con due (Wedekind) e una di cloruro di picrile, con una e mezzo, e una di trinitrotoluolo. Il fenilindolo accenna anch'esso a combinarsi con più di una molecola di nitroderivato: addiziona infatti una molecola e mezzo di trinitrotoluolo, mentre addiziona una sola molecola di acido picrico e cloruro di picrile.

Degli altri indoli studiati nessuno è capace addizionare più di una molecola di trinitrobenzolderivato [1]. Dal mo di comportarsi del carbazolo sorge il dubbio che anche il fenantrene e antracene possano combinarsi con più di una molecola di nitroderivato: coll'analisi termica si riconosce soltanto l'esistenza di un sol composto (1 mol. + 1 mol.) [2]. Non è impossibile, però, che gli altri composti possibili siano completamente dissociati assai prima del punto di fusione, in modo che con questo mezzo non possa esserne svelata l'esistenza.

A proposito dei composti d'addizione dei diversi indoli studiati con derivati del trinitrobenzolo diversi dall'acido picrico abbiamo potuto osservare che essi si possono assai bene purificare per cristallizzazione dall'alcool; ma non si riesce da tutti a mettere in libertà l'indolo di partenza, come si fa tanto utilmente dai picrati. Solamente dal trinitrotoluolderivato si ottengono gli indoli di partenza scomponendoli con potassa e facendo passare nel miscuglio alcalino una rapida corrente di vapor d'acqua, e perciò questi trinitrotoluolderivati si possono vantaggiosamente sostituire ai picrati nelle ricerche sugli indoli.

PARTE SPERIMENTALE.

α-Metilindolo-trinitrobenzolo $C_9H_9N \cdot C_6H_3(NO_2)_3$

Si ottiene mescolando le soluzioni alcooliche concentrate bollenti dei componenti; si purifica cristallizzandolo da poco alcool. Anche mettendo a reagire 2 mol. di trinitrobenzolo con una di metilchetolo si ottiene lo stesso composto.

(1) Vedi parte sperimentale per ciò che si riferisce a composti dell'α e β metilindolo col cloruro di picrile descritti in una Nota precedente come contenenti due molecole di cloruro di picrile.

(2) Kremann, Monatsh. *26*, 143: ved. anche G. Bruni, Chem. C. B., 2, 1906, 1, 568.

Gr. 0,1802 diedero gr. 0,3471 di CO_2 e gr. 0,0576 di H_2O.

Gr. 0,1644 diedero 22,6 cm^3 di N (11°,753 mm.).

$C_9H_9N . C_6H_3(NO_2)_3$ Calcolato C : 52,32 ; H : 3,48 ; N : 16,28.

Trovato » 52,53 : » 3,55 ; » 16,24.

Aghi rossi fondenti a 152° [1].

α-Metilindolo-trinitrotoluolo $C_9H_9N . C_6H_2 . (NO_2)_3 . CH_3$.

Si ottiene come sopra ed è l'unico prodotto che si possa isolare mettendo a reagire i due componenti.

Gr. 0,1756 diedero gr. 0,3426 di CO_2 e gr. 0,0650 di H_2O.

Gr. 0,1556 diedero 20,30 cm^3 di N (19°,772 mm.).

$C_9H_9N . C_6H_2(NO_2)_3 . CH_3$ Calcolato C : 53,63 ; H : 3,91 ; N : 15,64

Trovato » 53,21 ; » 4,11 ; » 15,20.

Aghi gialli fondenti a 110°. Scomposto con potassa e distillato in corrente di vapore ridà quantitativamente il metichetolo addizionato.

α-Metilindolo-trinitroanilina.

Gr. 0,1406 diedero gr. 0,2582 di CO_2 e gr 0,0500 di H_2O.

Gr. 0,1470 diedero gr. 0,2706 di CO_2 e gr. 0,0488 di H_2O.

Gr. 0,1556 diedero 26,4 cm^3 di N (14°,755 mm.).

$C_9H_9N . C_6H_2(NO_2)_2 . NH_2$. Calc. C : 50,13 ; H : 3,56 ; N: 19,49.

Trov. » 50,08 50,20 ; » 3,96 3,69 » 19,85.

Aghi rosso-mattone a riflessi metallici poco solubili in alcool e fondenti a 166.°

α-Metilindolo-Cloruro di picrile.

È stato descritto nella Nota precedente come formato da una molecola di indolo con due molecole di cloruro di picrile. Avendone ripetuto nei modi più svariati la preparazione, ci siamo convinti che non è possibile ottenere dai due componenti, come composto chimicamente puro, altro che un monopicrilderivato [2].

Gr. 0.1750 diedero gr. 0,3066 di CO_8 e gr. 0,0500 di H_2O.

Gr. 0,1592 diedero 20,5 cm^3 di N (12° e 745 mm.

Gr. 0,1874 diedero gr, 0,0690 di AgCl.

$C_9H_6N.C_6H_2(NO_2)_3Cl$: Calc. C 47,55 ; H 2,90 ; N 14,79 ; Cl 9,44.

Trov. C 47,78 ; H 3,17 ; N 14 98 ; Cl 9,11.

Aghi rossi fondenti a 115°.

[1] Questo composto è stato anche descritto da J. J Sudborough, J. Chem. Soc.. 97, 773.

[2] R. Ciusa e Agostinelli, Gazz., 37, 1, 214.

β-Metilindolo-Cloruro di picrile.

Anche questo composto è formato da una molecola di indolo con una di cloruro di picrile. Vale per questo composto ciò che è stato detto per il picrilderivato precedente [1]:

Gr. 0,1986 diedero gr. 0,3470 di CO_2 e gr. 0,0580 di H_2O.

$C_9H_9N.C_6H_2(NO_2)_3Cl$: Calc. C 47,55; H 2,90.

Trov. C 47,65; H 3,24.

Aghi rossi fondenti a 120°.

α-β-Dimetilindolo-trinitrobenzolo.

Gr. 0,2026 diedero gr. 0,3964 di CO_2 e gr. 0,0712 di H^2O.

$C_{10}H_{11}N.C_6H_3(NO_2)_3$: Calc. C 53,63; H 3,91.

Trov. C 53,36; H 3,90.

Aghi rossi fondenti a 175°.

α-β-Dimetilindolo-trinitrotoluolo.

Gr. 0,2314 diedero gr. 0,4638 di CO_2 e gr. 0,0890 di H_2O.

Gr. 0,1490 diedero 20 cm³ di N (22° e 762 mm.).

$C_{10}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3.CH_3$: Calc. C 54,84; H 4,20; N 15,05.

Trov. C 54,71; H 4,27; N 15,38.

Aghetti rossi fondenti a 118°.

α-β-Dimetilindolo-Cloruro di picrile.

Gr. 0,1766 diedero Gr. 0,3150 di CO_2 e Gr. 0,0569 di H_2O.

Gr. 0,1916 diedero Gr. 0,0731 di AgCl.

$C_{10}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3.Cl$	Calc.	C: 48,91;	H: 3,31;	Cl: 9,03.
	trov.	» 48,64;	» 3,52;	» 9,43.

Aghi rosso-scuri fondenti a 140°.

Tetraidrocarbazolo-Cloruro di picrile.

Gr. 0,1972 diedero Gr. 0,3730 di CO_2 e Gr. 0.0680 di H_2O.

Gr. 0,1486 diedero Gr. 17,2 cm³ di N (12°-748 mm.).

Gr. 0,1902 diedero Gr. 0,0654 di AgCl.

$C_{12}H_{12}N.C_5H_2(NO_2)_3.Cl$	Calc.	C: 51,61;	H: 3,58;	N: 13,39;	Cl 8,76
	Trov.	» 51,58;	» 3,83;	» 13,53;	» 8,50

Aghetti bruno-cioccolatto fondenti a 121°.

[1] R. Ciusa e C. Agostinelli.

Carbazolo-trinitrobenzolo.

Si ottiene al solito modo [1].

Gr. 0,1772 diedero Gr. 0,3706 di CO_2 e Gr. 0,0511 di H_2O.

$C_{12}H_9N.C_6H_3(NO_2)_3$ Calc. C: 56,84; H: 3,15

Trov. » 56,99; » 3,46.

Aghi giallo-arancio fondenti a 204°.

Il composto con due molecole di trinitrobenzolo non si ottiene.

Carbazolo -1 ½ trinitrotoluolo.

Si ottiene quando si cerca di avere il composto con due molecole di trinitrotoluolo, mescolando soluzioni alcooliche concentrate bollenti di carbazolo (1 mol.) e di trinitrotoluolo (2 mol.).

Gr. 0,2002 diedero Gr. 0,3904 di CO_2 e Gr. 0,0618 di H_2O.

Gr. 0,1978 diedero Gr. 0,3884 di CO_2 e Gr. 0,0624 di H_2O.

$2C_{12}H_9N.3C_6H_3(NO_2)_3.CH_3$ Calc. C: 53,21 ; H: 3,25

Trov. » 53,18; 53,55; » 3,42; 3,50.

Aghi gialli fondenti a 160°.

Carbazolo-trinitrotoluolo

Gr. 0.2120 diedero gr. 0.4510 di CO_2 e gr. 0,0758 di H_2O

Gr. 0,2116 diedero gr. 0,4516 di Co_2 e gr. 0,0718 di H_2O

$C_{12}H_9N . C_6H_3(NO_2) CH_3$ Calcolato: C: 57,86 ; H: 3,55

Trovato: C: 58,06; 58,20: H: 3,97; 3,77

Aghi gialli, più scuri del composto precedente. Comincia a fondere a 140° e non fonde completamente che verso i 200°.

Carbazolo-Cloruro di picrile

Il composto con due molecole di cloruro di picrile fu ottenuto da Wedeckind [2], e fonde a 160-165°: quello con una molecola di cloruro di picrile si ottiene mescolando le soluzioni equimolecolari alcooliche od acetoniche bollenti dei componenti.

Gr, 0,2060 diedero gr. 0.3948 di CO_2 e gr. 0,0570 di H_2O

$C_{12}H_9N . C_6H_2(NO_2)_3 Cl$ Calcolato: C: 52.11; H: 2,65

Trovato: C: 52.26: H: 3,08.

Cristalli rosso-scuri che si rammolliscono a 140° e fondono a 155°.

[1] Preparato anche da Sudborough, loc. cit.

[2] Loc. cit.

Coll'acido picrico non si riesce ad ottenere che il picrato

$C_{12}H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ fondente a 182 [1].

Fenilindolo - 1 ½ trinitrotoluolo

Gr. 0,1390 diedero gr. 0,2858 di CO_2 e gr. 0,0468 di H_2O

Gr. 0,1572 diedero gr. 0,3240 di CO_2 e gr. 0,0536 di H_2O

$2C_{14}H_{11}N \cdot 3C_6H_2(NO_2)_3CH_3$ Calc. : C : 56,18 ; H : 3.53

Trov. : C : 56,07 ; 56.21 ; H : 3,73 ; 3,78.

Aghi gialli fondenti a 97°.

Fenilindolo - Cloruro di picrile

Gr. 0,1166 diedero gr. 0,2334 di CO_2 e gr. 0,0361 di H_2O

$C_{14}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3Cl$ Calcolato : C : 54,48 ; H : 2,95

Trovato ; C : 54,59 ; H : 3,44.

Aghi rosso-carminio fondenti a 119°.

Coll'acido picrico non si riesce ad ottenere altro che il picrato $C_{14}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ fondente a 127° [2].

Bologna — Istituto di Chimica generale dell'Università.

(1) Loc. cit.
(2) B., 18, 165.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

Contributo alla conoscenza del secondo spettro dell' idrogeno.

Nota di C. PORLEZZA e G. NORZI (1).

Avendo avuto occasione di osservare come nel preparare tubi di Geissler contenenti gas nobili estratti da gas naturali (emanazioni terresti, gas estratti da acque, ecc.) resti insieme ad essi anche dell'idrogeno che inquina gli spettri forniti da detti tubi e che può indurre in equivoci, abbiamo pensato che non fosse inutile cercare di completare lo studio del secondo spettro dell'idrogeno in modo che la lunghezza d'onda delle linee componenti esso spettro sia conosciuta con grande esattezza.

(1) Questo lavoro e gli altri due: Sul tufo riadioattivo di Fiuggi, e Concentrazione dell'emanazione radioattiva dei gas dei soffioni boraciferi ecc., si sono potuti eseguire mercè la liberalità del benemerito dott. Ludwig Mond, il quale, intuendo i miei desiderii, volle mettere a mia disposizione una somma perchè io potessi per due anni assumere e far lavorare nel mio Istituto di Pisa degli assistenti privati con lo scopo determinato che si occupassero di ricerche di spettroscopia, e inoltre di radioattività sui prodotti naturali italiani e di ricerche affini riguardanti l'emanazione radioattiva. Questi tre lavori rappresentano i primi frutti della illuminata istituzione, e a questi spero che presto ne seguiranno degli altri: naturalmente il primo anno assai tempo si dovette impiegare perchè i due assistenti da me assunti, signori dottori Guido Norzi e Camillo Porlezza, prendessero sicura pratica dei metodi di indagine, specialmente di quelli spettroscopici e spettrografici, e ciò essi hanno fatto con piena mia soddisfazione mostrandosi degni della fiducia in loro riposta.

Segnalo questo nuovo atto del dott. Mond, perchè io credo che uno dei mezzi migliori per aiutare le ricerche scientifiche sia appunto quello della istituzione di posti di assistente privato negli istituti, coll'obbligo determinato di lavorare in ricerche originali e anche, se si vuole, in determinati argomenti. Guglielmo Ostwald, al quale certo nessuno negherà il merito di essere stato (mi si permetta l'espressione) uno dei più grandi allevatori di uomini di scienza, giacchè nei suoi istituti si formarono Arrhenius, Nernst, Beckmann, Leblanc, Bredig, Luther e tanti altri che sono adesso maestri, Guglielmo Ostwald è proprio di questa opinione. In un suo discorso, denso di idee profonde e geniali che andrebbe assai letto e meditato da chi si occupa dell'alta cultura scientifica, intitolato: Theorie und Praxis» egli, dopo aver mostrato quanti vantaggi ritrasse il suo istituto di Lipsia da questi assistenti privati, così si esprime:

« Se volete fare qualche cosa di veramente utile per la scienza e per la tecnica, per la teoria e per la pratica, fondate delle borse per assistenti invece che delle borse per studenti. Voi avrete così una ben maggiore si-

Se si pensa, infatti, che piccole quantità di idrogeno presenti in un gas si eliminano male anche col carbone alla temperatura dell'aria liquida, e che una traccia di vapor d'acqua o d'idrogeno stesso liberato dagli elettrodi bastano per avere nel tubo il secondo spettro dell'idrogeno più o meno completo, risulta evidente che la piena conoscenza di questo spettro è assolutamente necessaria.

Del secondo spettro o spettro bianco dell'idrogeno si sono occupati diversi autori; senza menzionarli tutti, giacchè una estesa bibliografia sull'argomento si trova nel volume del Kayser [1] uscito ultimamente, ricorderemo le classiche ricerche di Hasselberg, le tabelle del quale sono riportate da Dufour [2] che in parte proseguì (sebbene il suo scopo fosse diverso), col dare la lunghezza d'onda approssimativa di altre linee, gli studii di Hasselberg; di Ames e Frost i quali ultimi avevano limitato le loro ricerche ad un numero relativamente piccolo di linee; di Watson [3], che è stato veramente quello che ha riveduto e corretto le misure precedenti,

curezza che il denaro sarà impiegato efficacemente e nel tempo stesso l'effetto sarà più rapido e molto più importante ».

Vorrei che questo esempio del signor Mond fosse seguito da chi può e vuol aiutare le ricerche scientifiche, seguito anche dal Governo, il quale ora colla diminuzione del numero degli assistenti e con le difficoltà che si frappongono alla nomina loro e alla istituzione di nuovi posti, verrebbe a mettere, come già mette, a dura prova la scienza sperimentale italiana, in un momento in cui nei nostri laboratorii fervidamente si lavora, ed in cui ci sarebbe bisogno di molti e molti giovani volonterosi, dei quali non difettiamo, ma che spesso sono costretti subito dopo la laurea a cercarsi, non ancora maturi, una occupazione qualsiasi, mentre con piccoli aiuti potrebbero per due o tre anni dedicarsi a ricerche utili a loro, qualunque cosa vogliano poi intraprendere, e utili al progresso della scienza.

*
* *

Con queste parole presentai all'Accademia dei Lincei le tre Note dei dottori C. Porlezza e G. Norzi nella seduta del 7 novembre 1909. Il giorno 11 dicembre morì il dott. Ludwig Mond. La donna eletta che fu compagna al dott. Mond, la signora Frida Mond, interprete dei desiderii dell'insigne suo marito, volle che per un anno ancora la provvida istituzione potesse continuare, e così presto altri lavori già pronti seguiranno a quelli che adesso in ritardo si pubblicano, ed altri che si stanno eseguendo saranno pubblicati entro l'anno. R. Nasini.

(1) Kayser. Handbuch der Spectroscopie, Voi. V, pag. 473.
(2) A. Dufour, Ann. Ch. et Phys. (8) *9*, pag. 361 (1906).
(3) H. E. Watson, Proc. Roy. Soc. *A* 82. pag. 189 (1909).

aggiungendo linee non vedute da altri e rimisurando con esattezza le righe già conosciute. Però anche il lavoro di Watson non appare completo, sia perchè egli non ottenne con sufficiente intensità la regione giallo-verde, sia perchè gli sfuggirono varie linee; in conclusione egli non pare sia giunto ad ottenere uno spettro così brillante e completo quale probabilmente era quello di Hasselberg e come è il nostro. Senza con questo voler menomare il merito del lavoro di Watson, nè pretendendo di avere completato in modo assoluto tale studio, ma solo attratti dall'interesse che tale argomento presenta in rapporto allo studio dei gas rari, riuniamo qui i risultati a cui siamo giunti:

a) Le intensità delle linee dello spettro bianco dell'idrogeno sono con poca differenza eguali a quelle date da Hasselberg (riportate naturalmente alla scala di Rowland);

b) Abbiamo determinato la lunghezza d'onda di linee segnate da Hasselberg e non vedute da Watson; per queste linee, come per quelle sotto *d*), si fecero le misure riferendosi a linee osservate da Watson e servendosi per queste delle lunghezze d'onda da lui date;

c) Abbiamo confermato l'esistenza di parecchie linee viste dal solo Watson;

d) Abbiamo determinato la lunghezza d'onda di varie altre linee non segnate dai precedenti osservatori.

Che queste ultime linee appartengano all'idrogeno può scaturire dal fatto che esse hanno (come risulta dalle tabelle che seguono) un'intensità sempre inferiore a 2, cosa che rende possibile l'essere esse sfuggite all'osservazione degli altri ; inoltre non vi sono linee di altri elementi che abbiano eguali lunghezze d'onda; il tubo di Geissler infine era preparato con idrogeno puro.

Lo studio fu fatto servendosi di uno spettrografo a reticolo; la superficie rigata di questo (che fu fornito dalla ditta John Brashear Co. Litd.) ha 10,000 linee per pollice inglese, e la sua distanza focale è di m. 3,048.

Le fotografie furono prese nel I ordine del reticolo adoperando lastre ortocromatiche Cappelli « nuove »; la posa media fu di 16 ore per la parte rosso-verde e di 8 per la parte verde-ultravioletto.

Le misure vennero fatte dapprima con un comparatore Froment che dava 0,01 mm., indi con un altro della casa Fuess che dà 0,001 mm.: si può ritenere, come limite molto largo, che le lun-

ghezze d'onda da noi date siano affette da un errore medio di 0,05 Å; nelle negative studiate 1 Å corrispondeva a 0,183 mm circa.

Furono assunte, come linee base, linee già note, e per queste si adottarono le lunghezze d'onda date da Watson.

Nelle tabelle che seguono diamo l'elenco di tutte le linee che si trovano sulle nostre lastre, mettendo per le linee che Watson ha osservato la lunghezza d'onda da lui trovata e da noi in grandissima parte verificata nei limiti degli errori di osservazione, e per quelle che aveva osservato Hasselberg soltanto, o che nessuno prima aveva visto, diamo le lunghezze d'onda da noi trovate. Accanto alle linee che rientrano nelle varie categorie è messa un'opportuna indicazione; dove non è scritto nulla si tratta di linee viste da Hasselberg, Ames, Frost o Dufour e corrette da Watson. Per le intensità delle righe abbiamo messo i valori da noi osservati.

ghez. da	INDICAZIONI	Intensità	Lunghez. d'onda	INDICAZIONI	Intensità
3,05	Hα	10	5872,12		6
	e di linee indecifrabili (debolissime) [1]	0	5869,47		4
2,14		6	5864,74		2
8,21		5	5861,77		1
4,00		4	5859,96		1
1,53		4	5857,40		1
8,53		7	5852,72		2
4,76	Non osservata precedentem.	0	5849,56		2
2,82	Vista soltanto da Watson .	1	5847,32	Vista da Hasselberg, non da	
1,72		1		Watson	1
7,27		1	5845,31	Non osserv. precedentem. .	0
,19		1	5842,83	Id. id.	0
3,08		4	5839,63	Id. id.	0
8,19		1	5836,28		6
,30		4	5833,18		3
2,14		1	5832,20	Non osserv. precedentem. .	1
,47		3	5831,27		3
2,79		6	5828,33	Id. id.	0
,68		8	5824,64		1
,49		1	5822,99		6
.55		1	5819,58		4
,70		1	5816,70		4
,98		3	5815,18		4
,15		6	5812,82		10
,56		3	5811,74	Vista soltanto da Watson .	1
,65		1	5807,93	Non osserv. precedentem. .	1
,24		1	5806,35		1
,87		6	5804,15	Vista da Hasselberg, non da	
,29		1		. Watson	1
1,62		7	5801,45		1
,14		1	5799,25		1
,09		3	5794,94		1
,95		3	5791,93		2
,76		3	5788,50		2
,25	» da Hasselberg non da Watson	1	5786,0		1
,71		1	5783,32	Vista soltanto da Watson .	5
,55	Id. id.	1	5780,24	Id. id.	1
,77		1	5779,22		4
,92		1	5775,28		6
8,45	Id. id.	1	5774,25	Non osserv. precedentem. .	0
,21		1	5773,48		1
4,24		1	5770,08	Non osserv. precedentem. .	1
1,55		1	5766,26		3
,41		6	5763,01		1
,91		6	5759,76	Vista soltanto da Watson .	1
9,55		3	5757,57		5
6,35		1	5753,39	Non osserv. precedentem. .	1

[1] Ci riserviamo, per queste e per le altre linee che non abbiamo potuto misurare (sia a di poca luminosità del Geissler, sia a causa della poca sensibilità delle lastre) di com-rne lo studio, appena superate le difficoltà ora indicate.

Lunghez. d'onda	INDICAZIONI	Intensità
5749,30	Non osservata precedentem.	2
5746,10	Id. id.	1
5742 05	Vista soltanto da Watson .	3
5740.15		1
5737.06		6
5735,37		1
5732,11		6
5728,76		6
5726,31	Non osservata precedentem.	0
5725,96	Id. id.	2
5723,63		2
5721 11	Id. id.	0
5718.86	Id. id.	1
5716,31		1
5713,59		2
5709,93		1
5703,50		3
5700,84		1
5697,76		1
5694,35		1
5691,21	Non osservata precedentem.	1
5689.00	Watson 5689,43	6
5688.00		6
5684.33		5
5682,65	Vista da Hasselberg, non da Watson	5
5676.60	Id. id.	1
5674,75	Id. id.	1
5673 02	Id. id.	2
5671,10		2
5667.60	Id. id.	2
5663,65	Id. id.	1
5661.97		3
5659.80	Id. id.	2
5657,95	Id. id.	2
5655 98		4
5653,54	Non osservata precedentem.	1
5647,87		1
5646,22	Vista da Hasselberg, non da Watson	1
5642,65	Id. id.	4
5639,43	Non osservata precedentem.	1
5635,05		4
5632,09	Vista da Hasselberg, non da Watson	1
5630,98	Id. id.	3
2627,58	Id. id.	3
5624.25	Id. id.	1
5621,09		1
5616,78	Id. id.	1
5612,77		6
5609,71	Id. id.	1

Lunghez. d'onda	INDICAZIONI
5603,66	Vista da Hasselberg, non da Watson . . . .
5600,65	
5597,80	
5591,10	Id. id.
5588,03	Non osservata precedentem.
5584.75	Id. id.
5579,66	Vista da Hasselberg, non da Watson . . . .
5573,20	Id. id.
5569,10	Non osservata precedentem.
5565,65	Hasselberg 5564,61 ? . .
5561,82	Vista da Hasselberg, non da Watson . . . .
5559,30	Non osservata precedentem.
5555.41	Vista da Hasselberg non da Watson . . . .
5552,60	
5548.41	Id. id.
5543,71	
5540.80	Non osservata precedentem.
5537,67	
5533,90	Vista da Hasselberg, non da Watson . . . .
5530,51	Id. id.
5525,31	Id. id.
5521,75	Id. id.
5519.12	Id. id.
5514,19	Id. id.
5508,51	Id. id.
5505,79	
5499.84	
5496.23	
5493,29	Id. id.
5481,31	
5475,08	
5471,18	Id. id.
5466,31	Id. id.
5456,79	Id. id.
5455.15	Id. id.
5452 03	Id. id.
5446,83	Id. id.
5438 06	
5435.06	
5431.07	Id. id.
5429,37	Id. id.
5426 20	
5422 91	Non osservata precedentem.
5420 10	
5418 05	
5409.02	

Lunghez. d'onda	INDICAZIONI	Intensità
05,65	Vista da Hasselberg. non da Watson	1
01.28		2
99,24		2
94,36		1
392.55		1
88.35		6
336.95	Id. id.	2
381.57	Non osservata precedentem.	1
378 65	Id. id.	1
372.07		2
69.31	Id. id.	1
66 20		3
62.74	Id. id.	4
359,02	Id. id.	4
56 13		1
53,13		1
50.98	Id. id.	1
44,01		1
40,36	Id. id.	1
336.69		3
334,46		2
331.80	Id. id.	1
329.87	Id. id.	1
326.65	Id. id.	1
321 47	Vista da Hasselberg. non da Watson	1
319,32		1
318.06		2
314.14	Id. id.	1
309.10	Id. id.	2
303.35		6
.99.69	Non osservata precedentem.	3
.95.80	Id. id.	3
.91.79		4
.84,65		3
.78.45	Vista da Hasselberg, non da Watson	1
.72 48		4
.70,63	Vista soltanto da Watson .	2
.66,22		4
264 55	Vista da Hasselberg. non da Watson	4
61,34		2
56 78		2
229.79		2
26 90		2
23,39	Id. id.	2
22,35	Id. id.	1
215 51	Id. id.	2
99 47	Id. id.	2
196 55		5

Lunghez. d'onda	INDICAZIONI	Intensità
5191 07	Vista da Hasselberg, non da Watson	
5188,41	Id. id.	
5180,93		
5174,98		
5171,45	Id. id.	
5168,76	Id. id.	
5164,93	Id. id.	
5149,10		
5143,68		
Seguono	alcune linee indistinte . .	
5113,36		
5109,21	Vista da Hasselberg, non da Watson	
5107,41	Id. id.	
5104 72	Non osservata precedentem.	
5103,73	Vista da Hasselberg, non da Watson	
5100.24	Id. id.	
5095.97	Id. id.	
5090 93	Id. id.	
5089,40	Non osservata precedentem.	
5085,03		
5082.25	Vista da Hasselberg, non da Watson	
5080,73		
5075,62		
5072,56	Id. id.	
5070.20	Id. id.	
5068,24		
5064,08		
5061.92		
5055.25		
5049.71	Id. id.	
5048,15	Id. id.	
5044,03	Vista soltanto da Watson .	
5041,87	Vista da Hasselberg, non da Watson	
5040,00		
5030.56		
5027,91	Non osservata precedentem.	
5020,75	Vista da Hasselberg, non da Watson	
5016.53		
5015.27		
5013,23		
5011,48		
5008.24		
5003 57		
5000 16	Non osservata precedentem.	
4998 05	Vista da Hasselberg, non da Watson	

Lunghez. d'onda	INDICAZIONI	Intensità	Lunghez. d'onda	INDICAZIONI	Intensità
	Vista da Hasselberg, non da		4849.47		4
997,18	Watson	2	4845,56	Non osservata precedentem.	0
993.87	Non osservata precedentem.	0	4843,65		2d
989,88	Vista da Hasselberg, non da		4842,46	Vista da Hasselberg non da	
	Watson	1d		**Watson**	1
983,35	Id. id.	0	4838,39		3
980,55		3	4832,93	Vista soltanto da Watson .	3
979,08	Id. id.	2	4831 73	Id. id.	0
976,67	Id. id.	1	4830,91	Id. id.	0
973,43		6	4824.67	Id. id.	2
969,35		3	4823,10		2
966,98		4	4819,50	Non osservata precedentem.	1
961,17	Id. id.	1	4817.71	Vista soltanto da Watson .	1
956,90		4	4813,76		2
955,94		4	4807,49	Id. id.	1
952,67	Id. id.	1		Seguono alcune linee indistinte. .	0
949,11	Non osservata precedentem.	0	4763,96		3
945,07		2	4760.49	Non osservata precedentem.	0
942,51	Vista da Hasselberg, non da		4758 72	Vista soltanto da Watson .	0
	Watson	2	4756,89	Id. id.	1d
939,90		3	4751.72	Id. id.	1
939,23	Vista soltanto da **Watson** .	0	4747,25	Non osservata precedentem.	0
935,29		1	4746 05	Id. id.	0
934,43		8	4743 56		2
933,68	Id. id.	2	4742 90		2
932,45		2	4741.14		1
928,88		8	4738,15	Id. id.	0
925,65	Vista da Hasselberg. non da		4735.02	Id. id.	1
	Watson	0	4732.96	Vista soltanto da Watson .	1
924.20		0	4730.87	Id. id.	1
919,30		2	4729.13	Id. id.	1
909,00		2	4725,00	Id. id.	1
906,39		2	4723,17		7
904,17	Non osservata precedentem.	0	4721,76		1
901.99		1	4719.18		7
901,03		1	4716 17	Non osservata precedentem.	0
896,69		2	4714 10		2
891,44		2	4711,17		2
888,77		1	4709,68		3
886.62		1	4705,42	Vista soltanto da Watson .	1d
883,97		1	4702,73		2d
881,71	Id. id.	0	4699,95	Non osservata precedentem.	0
878,30		1	4697,60	Id. id.	0
876,09		4	4693,95	Id. id.	0
873,20		4	4692,18		3
869.58		1	4690,30		4
867,16		1	4688,48	Id. id.	0
861,50	Hβ	10	4686,94		4
858,91	Vista soltanto da **Watson** .	0	4686,26		1
4856.73		3	4684,79		1
854.26	Non osservata precedentem.	0	4683,96		7
852.40	Id. id.	0	4682,48		2

...nghez. ...onda	INDICAZIONI	Intensità
...80.57		0
...79,26		2
...74,62		2*d*
...73,26	a 4634,20 (indecifrabili). .	0
...34,20		10
...32,06		9
...28.15		6
...25,53		6
...23.11	Non osservata precedentem.	0
...20,90		1
...18.45		4
...17,69		4
...14,72	Vista soltanto da Watson .	0
...13,19	Id. id.	0
...09,55	Non osservata precedentem.	0
...07.56		3
...05,54	Vista soltanto da Watson .	0
...1.00	Non osservata precedentem.	0
...98.68		2
...97,35	Vista soltanto da Watson .	0
...95.63	Non osservata precedentem.	0
...92.01		0
...8,85	Vista soltanto da Watson .	0
...85.21	Id. id.	1
...84.71	Id. id.	1*d*
...82,79		7
...81.76		5
...80.19		8
...79.60		3
...76.07		3
...72,90		5
...68,30		6
...5,80		0
...3,88		2
...62.41		2
...61 28	Vista soltanto da Watson .	1*d*
...60.40	Id. id.	0
...8,69		3
...57,43		2
...54 34		3
...52,58	Id. id.	0*d*
...1.14		4
...50.10		2
...48,13		1
...47.37	Id. id.	0
...43,87		3
...41,20	Id. id.	1
...39.35		2
...38,51		2
...37,91		1
...36.00	Id. id.	0

Lunghez. d'onda	INDICAZIONI	Intensità
4534.80	Vista soltanto da Watson .	3
4534,33		2
4533 28		1
4532.13		1
4531.35	Id. id.	0
4529,26		2
4527,81	Id. id.	0*d*
4524.31		2
4523.37		0
4521,63		1
4520,11		0
4519,27	Id. id.	0
4517.62	Id. id.	0
4515,69		1
4515,32	Id. id.	1
4514,51		0
4513,96	Id. id.	0
4511.11		2
4509.29		1
4507,10	Vista da Frost, non da Watson	0
4505,80		3
4503,99		1
4502,11		3
4499,63	Vista soltanto da Watson .	1*d*
4498,27		5
4495,46	Non vista da Watson . .	0
4493.86		2
4490.62		4
4488,00		4
4486,22		3
4483,79	Non osservata precedentem.	0
4482,25		2
4481,44	Vista soltanto da Watson .	0
4479,77		0
4479.18		1
4477,27		1
4475.85	Vista da Hasselberg, non da Watson	0
4474,42		3
4472,18		2
4471,70	Vista soltanto da Watson .	1
4468,36	Id. id.	0
4467,30		3
4464,34		2
4461,14		6
4459,02		2
4456.95		3
4955.93		1
4454 70	Vista da Hasselberg, non da Watson	0
4453,24		2
4450.99		1

Lunghez. d'onda	INDICAZIONI	Intensità	Lunghez. d'onda	INDICAZIONI
4450,07		1	4347,58	Non osservata precedentem.
4447,73		4	4340,60	Hγ
4445,42		3	4335,70	Vista soltanto da Watson .
4444,42		1	4332,74	Id. id.
4443,08		0	4328,07	Id. id.
4441,58		1	4324,35	Non osservata precedrntem.
4439,53	Non osservata precedentem.	0	4318,35	Vista soltanto da Watson .
4438.61	Vista soltanto da Watson .	1	4313,16	Id. id.
4437,75	Vista da Frost non da Watson	0	4311,90	Id. id.
4436,17	Vista soltanto da Watson .	0	4308,78	Id. id.
4434,43	Id. id.	1*d*	4306.41	Id. id.
4432,52	Id. id.	0	4306,00	Id. id.
4431,61	Id. id.	1	4299,70	Non osservata precedentem.
4429,35	Non osservata precedentem.	0	4295.67	Vista soltanto da Watson .
4428,01	Id. id.	1	4292,30	Non osservata precedentem.
4426.11		1	4289.98	Id. id.
4425,53	Vista soltanto da Watson .	1	4285,89	Id. id.
4423.38		1	4285,89	a 4253,48. . . . .
4421,23	Id. id.	1	4253.48	Vista soltanto da Watson .
4420,48		1	4246,85	Id. id.
4419,66		1	4243,55	
4417.48		3	4237,61	
4416,53		1	4234,03	
4415.25		1	4233,59	
4414,39		1	4231,23	Id. id.
4413,66		1	4227,55	
4412,42		5	4224,68	
4410,75		2	4224,10	
4408,77	Non osservata precedentem.	0	4222,70	
4407,37	Id. id.	0	4222,32	
4404,80	Vista soltanto da Watson .	1	4219,69	Id. id.
4401,77		1	4216.33	Id. id.
4400,89		1	4214,37	Non osservata precedentem.
4398,30		2	4212.67	
4397,12	Non osservata precedentem.	0	4210,29	
4394,83	Id. id.	0*d*	4209,34	
4392,07		1	4208.57	Vista soltanto da Watson .
4391,11		2	4207.71	Id. id.
4390.25	Id. id.	0	4206.26	
4389,26		1	4205,26	
4387,60	Vista da Hasselberg, non da		4202,49	Id. id.
	Watson	0	4201.15	Id. id.
4384,56	Vista soltanto da Watson .	1	4199.95	
4383,62	Id. id.	0	4198.34	
4381,68	Id. id.	0	4195,82	
4379,59		2	4194.33	Id. id.
4377,65	Non osservata precedentem.	0	4192,15	Non osservata precedentem.
4370,67	Id. id.	0	4189,59	Vista soltanto da Watson .
4367,96	Vista soltanto da Watson .	0	4188,42	Id. id.
4364.75	Non osservata precedentem.	0	4185,13	Non osservata precedentem.
4355,81	Id. id.	0	4182,33	
4351.20	Id. id.	0	4180,30	

nghez. l'onda	INDICAZIONI	Intensità	Lunghez. d'onda	INDICAZIONI	Intensità
179.70		2	4085.39		2
177,91		2	4084 15		
177,26		9	4082,53		2
175,33		3	4081,65		
171,45		5	4079,03		3
168,80	Vista soltanto da Watson .	0	4074 25		–
167.72		0	4073,12		
165,29		1	4071,39		–
163,67		2	4069,80		7
162,09		2	4067,05		
159.49		1	4065.75		
156.86		4	4063 78		2
152.84	Vista soltanto da Watson .	0	4062,64		
151,79	Id. id.	0	4059,47	(2) Vista soltanto da Watson .	
148,86		0	4057,71	Id. id.	
146,38		1	4056,55	Id. id.	
145,77		1	4055,46	Id. id.	1
142,93	Non osservata precedentem.	0	4053,63	Non osservata precedentem.	
40,28	{Watson 4139,34 ?	0	4051,43	Vista soltanto da Watson .	
138,94		0	4048,58	Id. id.	
134,81	Non osservata precedentem.	0	4044,53	Non osservata precedentem.	
134,14		1	4043,71	Vista soltanto da Watson .	2
132,15	Vista soltanto da Watson .	2	4038,67	Id. id.	
131,59		1	4035,73	Id. id.	
129,86	Non osservata precedentem.	0	4034,22	Id. id.	
123,90	Vista soltanto da Watson .	0	4031,90	Id. id.	
119,84	Non osservata precedentem.	0	4028.46	Id. id.	–
116,21	(1) Id. id.	0	4027.50	Id. id.	
113,74	Vista soltanto da watson .	1	4026,76	Id. id.	2
111,12	Id. id.	1	4024,86	Id. id.	0
110,24		1	4021,89	Id. id.	1*d*
109,47		1	4019,07	Id. id.	
108,08		1	4016.65	Non osservata precedentem.	
107,84	Vista da Hasselberg, non da		4013,64	Id. id.	
	Watson	1	4011.44	Id. id.	
106,39		1	4009,70	Vista soltanto da Watson .	
103,94	Non osservata precedentem.	0	4006,10	Id. id.	2
101,89	Hδ	6	4005,57	Id. id.	
097,61		2	4002,60	Id. id.	1
96,70	Vista da Hasselberg, non da		4000.99	Id. id.	1
	Watson	1	4000,29	Id. id.	
096,24		1*d*	3997,28		
095,61		1	3993,95	Id. id.	1
092,05		0*d*	3993,36	Id. id.	1
089,01	(1) Vista soltanto da Watson .	1	3992,00		
087,91		4	3990,17		

(1) **Secondo il lavoro di J. Lunt sugli spettri del silicio e del fluoro** (Proc. Roy. Soc. 76 **rie A, 118-26) queste righe sarebbero da attribuirsi al silicio del vetro del** Geissler. Infat **li dà per lunghezza d'onda di tali linee 4116.4 e 4089,1.**

(2) **Nelle linee che seguono ve ne sono alcune segnate come viste dal solo** Watson, ma **cui lunghezza d'onda era già stata data grossolanamente** da Dufour (loc. cit).

unghez. d'onda	INDICAZIONI	Intensità	Lunghez. d'onda	INDICAZIONI	Intensità
3987,06		1	3951,63	Vista soltanto da Watson .	[illegible]
3982,73		2	3950,72	Id. id.	[illegible]
3978,94	Vista soltanto da Watson .	0	3947.36	Id. id.	[illegible]
3978.27	Id. id.	0	3944,45	Id. id,	
3977,03	Id. id.	0	3938,65	Non vista precedentemente .	[illegible]
3975,80	Id. id.	0	3933,90	Vista soltanto da Watson .	
3974,90	Id. id.	0	3931,34	Non vista precedentemente .	[illegible]
3974,30	Id. id.	0	3828,50	Vista soltanto da Watson .	
3971,58	Id. id.	0	3927,32	Id. id.	[illegible]
970,21	Hε	4	3924,57		[illegible]
967,56	Non osservata precedentem.	0	3918,11	Vista soltanto da Watson .	[illegible]
2965,32	Id. id.	0	3917,13	Id. id.	[illegible]
963,81	Vista soltanto da Watson .	1	3910,29	Id. id.	[illegible]
963,21	Id. id.	1	3907,68	Id. id.	[illegible]
962,48		1	3906,51	Vista soltanto da Watsor .	[illegible]
960.24	Id. id.	0	3902,76	Id. id.	[illegible]
957,71	Non osservata precedentem.	0	3889,55		[illegible]
955,36	Vista soltanto da Watson .	0	3889,16	Hζ	[illegible]
953,21	Non osservata precedentem.	0			

Pisa — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Contributo alla conoscenza del secondo spettro dell'idrogeno.

Nota II di C. PORLEZZA.

La presente Nota costituisce la prosecuzione di quella pubblicata in collaborazione col dott. G. Norzi ([1]); infatti da una parte ho cercato di completare quelle regioni dello spettro che, principalmente per poca sensibilità delle lastre fotografiche impiegate, non eravamo riusciti ad ottenere che appena accennate; dall' altra ho cercato di estendere il campo delle osservazioni allora fatte, spingendomi sia al di là della Hζ da un lato, sia oltre la Hα dall'altro. Specialmente in quest'ultima parte ho trovato conveniente impiegare lastre della ditta Wratten & Wainwright di Croydon, le quali pure mi hanno permesso di completare le osservazioni dal rosso al giallo.

Le prime indicazioni sull' esistenza di linee nella regione rossa mi vennero fornite da una fotografia preliminare eseguita con uno spettrografo a tre prismi della casa Krüss; con una posa di circa quattro ore si ottennero evidentissime, sulla lastra fotografica, parecchie righe aventi lunghezza d' onda più elevata della Hα. Poichè di tali linee non si trova, per quanto mi consta, alcun cenno nella letteratura ([2]), ho subito cercato di ottenere, con lo spettrografo a reticolo già menzionato nella Nota citata, delle fotografie ben studiabili. Disgraziatamente si tratta di linee deboli, ed ho quindi dovuto prolungare le pose per molto tempo (fino a 48 ore) e senza uso di schermo che avrebbe indebolito la sorgente luminosa. Perchè non sorgano dubbi sui risultati ottenuti, faccio espressamente osservare che la mancanza di un filtro di luce atto a trattenere le radiazioni

([1]) Rendiconti Acc. Lincei voi. XX sem. 1°, pag. 819 (1911).

([2]) A dire il vero, esistono nella rappresentazione grafica che C. P. Smyth ha dato del secondo spettro dell' idrogeno (Trans. Roy. Soc. Edinb. 32, III, pag. 415-460), delle linee di rifrangibilità inferiore a quella della linea C, ma poichè è faticosissimo calcolarle, essendo di esse date le frequenze in pollici inglesi, nessuno degli autori successivi ha mai calcolato le righe di Smyth nè, quindi, ha tenuto conto di esse: debbo perciò limitarmi anch'io a un puro cenno di tale lavoro.

Tabella II.

λ	INDICAZIONI	i	λ	INDICAZIONI
563,05	Hα	15	6356,83	Non osserv. precedentemente
553,83	Non osserv. precedentemente	1	6351,53	Id. id.
6550,82	Id. id.	1	6340,75	
6546,40	Id. id.	0	6337,04	Id. id.
540,77	Id. id.	1	6335,53	Osservata dal solo Watson
6532,68	Id. id.	1	6332,70	Id. id.
527,63	Osservata dal solo Watson	2	6329,84	Id. id.
522,99	Non osserv. precedentemente	0	6327,23	
6521,08	Id. id.	0	6323,98	Non osserv. precedentemente
517,99	Osservata dal solo Watson	2	6320,64	Osservata dal solo Watson
6512,29	Non osserv. precedentemente	0	6318,44	Non osserv. precedentemente
509,86	Id. id.	0	6303,65	Osservata dal solo Watson
502,37	Id. id.	0	6302,46	Id. id.
500,12	Id. id.	0	6299,60	
498,10	Id. id.	0	6296,87	Non osserv. precedentemente
495,92	Id. id.	0	6289,93	Id. id.
487,99	Id. id.	0	6285,56	
475,70	Osservata dal solo Watson	1	6283,05	Id. id.
473,92	Id. id.	1	6280,15	Id. id.
468,70	Non osserv. precedentemente	0	6277,30	Osservata dal solo Watson
465,54	Id. id.	0	6275,10	
456,24	Id. id.	1	6271,55	
452,37	Non osserv. precedentemente	1	6268,20	Id. id.
448,70	Id. id.	0	6265,56	Non osserv. precedentemente
445,99	Id. id.	0	6257,40	Id. id.
6414,61	Id. id.	0	6249,42	Ossservata dal solo Watson
6441,83	Osservata dal solo Watson	3	6246,96	Non osserv. precedentemente
438,10	Id. id.	2	6240,42	Osservata dal solo Watson
435,02	Id. id.	2	6238,57	
433,80	Id. id.	1	6236,03	Id. id.
6431,56	Non osserv. precedentemente	0	6233,22	
6429,57	Osservata dal solo Watson	1	6230,48	
6428,36		4	6227,60	Non osserv. precedentemente
425,80	Non osserv. precedentemente	0	6225,02	
422,03	Id. id.	0	6221,99	Osservata dal solo Watson
418,36		1	6210,05	Non osserv. precedentemente
412,09	Watson 6412,06 ?	1	6207,37	Id. id.
405,96	Non osserv. precedentemente	1	6201,38	
404,53	Id. id.	1	6199,58	
399,71		4	6198,11	Osservata dal solo Watson
397,42	Id. id.	1	6197,32	
391,35	Id. id.	1	6193,68	Non osserv. precedentemente
388,13	Id. id.	1	6183,19	
383,20	Osservata dal solo Watson	2	6179,42	Id. id.
380,30		3	6176,10	
377,59	Id. id.	1	6175,14	Osservata dal solo Watson
372,41	Id. id.	1	6274,28	
6370,30	Non osserv. precedentemente	1	6169,85	
6365,07	Osservata dal solo Watson	2	6167,92	
6362,67		3	6164,11	

λ	INDICAZIONI	*i*	λ	INDICAZIONI	*i*
161,81		4	6098,45		2
159,82		3	6096 21		6
155,86		3	6094,03	Osser. solo da Hasselberg (1)	2
153,48		1	6091,16		6
151,83		1	6084,79	Id. id. (1)	1
148,55	Non osserv. precedentemente	0	6080,03		8
146.30	Osser. solo da Hasselberg (1)	2	6079,28		1
144,29		1	6074,66		2
143.30		1	6072,33	Non osser. precedentemente	0
139,72		1	6070,21		8
135,56		10	6067,96		6
132,06	Osservata dal solo Watson	0	6063,54		5
127,53		6	6056,28		2
124,80	Non osser. precedentemente	0*d*	6053,49	Osservata dal solo Watson	1
122,01		9	6052,58		3
119,50	Osser. solo da Hasselberg (1)	2	6048,10		2
113,05	Id. id. (1)	1	6045,80		1
108,19		1	6044,16	Watson 6044,80 ?	1
100,75	Non osser. precedentemente	1	6041,27		1
			6032,14		10

Nella tabella III riporto le misure eseguite neil' ultravioletto concernenti righe a lunghezza d' onda più piccola della Hζ = 3889,16 ; in questa zona viene principalmente confermata una parte delle nuove linee trovate da Watson; dico una parte, perchè, essendo il Gleisser di vetro, giá di per sè assorbiva l' estremo ultravioletto e non permetteva quindi misure di lunghezze d' onda molto piccole.

(1) Hasselberg 6146,80, 6119,32, 6112,94, 6094,00, 6084,85.

TABELLA III.

λ	INDICAZIONI	i	λ	INDICAZIONI
3889,16	Hζ	3	3809,18	Osservata dal solo Watson
3888,00	Osservata dal solo Watson	1	3803,17	
3886,42	Id. id.	1	3798,05	Hθ
3884,32	Id. id.	1	3797,63	
3882,19	Id. id.	1	3796,73	
3879.73		2	3794,67	Osservata dal solo Watson
3878,79	Id. id.	1	3791,58	Id. id.
3878,08	Id. id.	0	3787,21	Non osser. precedentemente
3877,48	Id. id.	0	3784,30	Osservata dal solo Watson
3874,95	Id. id.	0	3777,22	Id. id.
3874,27	Id. id.	0	3774,40	Id. id.
872,54		2	3771,64	
871,75		3	3751,98	Hκ
870,98	Id. id.	1	3341,40	
870,09	Id. id.	1	3732.25	
869,33	Id. id.	1	3704,39	Non osser. precedentemente
868,20	Id. id.	0	3702,21	
867,29		2	3700,20	Osservata dal solo Watson
865,62	Osservata dal solo Watson	0	3690,29	Id. id.
864,34	Id. id.	1	3687,55	Non osser. precedentemente
863,35		2	3684.45	
861,69		2	3682.20	
860,87	Id. id.	1	3678.20	Osservata dal solo Watson
858,89		1	3676,97	Id. id.
851,41	Id. id.	1	3674,52	
849,45	Id. id.	1*d*	3668,91	Non osser. precedentemente
846,28	Non osser. precedentemente	1	3666,02	Osservata dal solo Watson
836,59		1	3665,26	Id. id.
833,22	Id. id.	0	3664,24	Id. id.
824,92	Id. id.	0	3658,75	Non osser. precedentemente
822,95	Id. id.	0	3652,58	Osservata dal solo Watson
819,56	Id. id.	0	3633.40	Osservata dal solo Ames
816,17	Id. id.	0		(3633,5)
812,90	Osservata dal solo Watson	1	3617,97	Non osser. precedentemente
			3295.49	

Nella tabella IV riunisco infine le piccole parti dello spettro nelle quali non si poterono allora eseguire misure esatte, rese invece possibili dalle nuove osservazioni.

TABELLA IV.

λ	INDICAZIONI	*i*	λ	INDICAZIONI	
			5662,94		
Linee da 4807,49 a 4763,96			4661,55		2
807,49	Vista dal solo Watson	1	4660,54		
802,14	Id. id.	0	4658,97	Vista soltanto da Watson	
97,90		5	4658,02	Id. id.	
94,11		2	4654,16	Id. id.	
91,02		2	4653,18		
89,58		1	4650,60	Id. id.	
786,23		1	4649,51	Id. id.	
85,03		1	4648,74	Id. id.	
782,82	Vista dal solo Hasselberg	0	4645.48		
781,12		2	4643,05	Non osser. precedentemente	
77,59		2	4640,21	Id. id.	
774,55	Id. id.	0	4637,85	Id. id.	
70,94		1	4634,77		
68,35	Vista soltanto da Watson	0	4634,20		1
67,43	Id. id.	1	*Linee da 4285,89 a 4253.48*		
63,96		3	4285,89	Non osser. precedentemente	
Linee da 4673,26 a 4634,20			4283,50	Id. id.	0
673,26		0	4279,53	Vista soltanto da Watson	
671,46		5	4259,81	Non osser. precedentemente	
70,79	Vista soltanto da Watson	1	4257,87	Id. id.	
70,14	Id. id.	2	4253,48	Vista soltanto da Watson	
69.39	Id. id.	0			
67,90		0			
67,23	Id. id.	1			
65,73		2			

Riassumendo, le mie nuove osservazioni conducono ai seguenti risultati:

1. Viene rivelata l'esistenza di nuove linee dell'idrogeno aventi lunghezza d'onda superiore a quella della Hα.

2. Vengono completate le zone dello spettro per le quali le misure riportate nella Nota precedente erano incomplete.

3. Anche in queste regioni vengono misurate linee sfuggite agli osservatori anteriori.

AGGIUNTA.

La presente Nota era già stata inviata alle stampe quando ho potuto prender visione di una nota del sig. F. Croze pnbblicata sui

Comptes Rendus de l'Academie des Sciences [1] e riguardante il secondo spettro dell' idrogeno nel rosso estremo. Benchè qualcuna delie linee trovate dal detto sig. Croze possa rientrare in quelle che ho riportato nella tabella I di questa Nota, pure i suoi risultati sono talmente diversi dai miei, sia qualitativamente, che quantitativamente, che si rende necessaria qualche osservazione. Mi limiterò a considerare detti risultati dal solo puntò di vista qualitativo, poichè quantitativamente essi dipendono, sia dall' esattezza degli strumenti usati per ciò che concerne la misura delle lunghezze d' onda, sia, però entro limiti assai ristretti, da più o meno felici condizioni sperimentali per ciò che riguarda il numero delle linee presenti in una data zona dello spettro; nelle considerazioni che seguono, non mi riferisco quindi alle fotografie da me ottenute collo sprettrografo a reticolo, ma a quelle eseguite con lo sprettrografo Krüss a tre prismi, con una posa di circa quattro ore, e questo allo scopo di rilevare le differenze sostanziali che si osservano tra i risultati del Croze e i miei. Nelle fotografie ultimamente menzionate si osserva che le righe aventi lunghezza d' onda superiore alla Hα si estendono *al massimo* fino a 7065 Å; al di là di questo limite la lastra non segnala *nessuna riga*, sebbene io abbia usato lastre Wratten e Wainwright sensibili fino ad 8000 Å; il sig. Croze trova invece righe fino a 8027 Å.

Ciò sarebbe o potrebbe sembrare ancora possibile, ove le linee riportate dal Croze non fossero affette da intensità assai elevate: delle 72 linee da lui trovate non ce n' è una di intensità inferiore a 3; 23 possiedono l' intensità 5, e 32 sono d' intensità varianti fra 6 e 10. Ora io rammento che, prima del mio studio sullo spettro dell' idrogeno, molti altri ne sono stati fatti: Hasselberg, Dufour, Ames, Frost, ecc. hanno tutti fatto osservazioni su tale spettro: Watson, che è stato l' ultimo, ha cercato di fare fotografie al reticolo con lastre sensibili fino ad 8000 Å per scoprire linee dell' idrogeno nel rosso estremo [2]; orbene, egli non vi è riuscito, e dei precedenti autori nessuno parla di tali linee. È bene a questo punto notare che, con le intensità da cui sono affette, le righe del Croze *de-*

[1] Fascicolo del 6 giugno 1911, pag. 1574.
[2] Proc. Roy. Soc. London, vol. 82. serie A. pag. 192 (909).

vono essere visibilissime anche alla semplice osservazione oculare; infatti, p. es., le dne linee dell' elio $\lambda = 7065,5$, $\lambda = 6678,4$ (Runge e Paschen (1)), che cadono nella zona di spettro in discorso hanno le intensità 6 e 5, eppure appaiono assai brillanti. Non è neanche quindi da supporre che tali linee sfuggano all' osservazione fatta con lo spettrografo a reticolo; noterò infine che quasi tutti i citati autori hanno ottenuto il secondo spettro dell' idrogeno abbastanza brillante e completo.

È bensì vero che io nella tabella I di questa Nota riporto linee da me trovate al disopra della $H\alpha$, ma, ripeto, tali linee hanno intensità ≤ 1, e impressionano la lastra con pose assai lunghe; è quindi spiegabile come siano sfuggite agli altri osservatori; dirò di più che se non avessi eseguito fotografie preliminari con lo spettrografo a prismi, non avrei pensato di ottenerle con quello a reticolo.

Dopo queste considerazioni non restano che due ipotesi da avanzare: 1) le righe del Croze sono dovute a impurezze; 2) esse linee dipendono da particolari condizioni sperimentali.

Nella 1ª ipotesi è difficile dire di qual genere sia l' impurezza; se invece è vera la 2ª, si può osservare che risulta dalla Nota del Croze che questi ha usato un capillare largo 3 mm.; è questa l' unica condizione sperimentale che, a quanto emerge da detta Nota, sia diversa da quella degli osservatori precedenti. Che tale circostanza possa da sola far ottenere risultati molto diversi è pochissimo probabile; tuttavia, siccome in tal caso sarebbe molto interessante vedere quali cambiamenti si possono avere nello spettro dell' idrogeno semplicemente mutando la larghezza del capillare, mi propongo di fare tra breve qualche esperienza in proposito.

Pisa. — Istituto di Chimica Generale dell' Università.

---

(1) **Kayser, Handb. der Spectrosc. voi. V, pag. 519.**

Nuovi studi sui gas dei soffioni boraciferi di Larderello.

Nota di C. PORLEZZA e G. NORZI

In una nota precedente [1] abbiamo già avuto occasione di esporre alcune ricerche da noi eseguite, in rapporto all'emanazione radioattiva, sul gas di Larderello; in tale nota abbiamo altresì accennato ai lavori anteriori eseguiti dai professori Nasini, Anderlini, Levi, Salvadori, su tale interessante gas. Di questi ultimi va specialmente citata, per quanto riguarda le ricerche attuali da noi intraprese, la prima memoria sulle emanazioni terrestri italiane [2], nella quale del gas in discorso venne fatto uno studio analitico e spettroscopico, che, dati i mezzi d'indagine allora a disposizione, è assai completo. Però non era ancora stato trovato il metodo di Dewar per la separazione dei gas nobili, nè, per allora, poterono detti autori eseguire studi con apparecchi a grande dispersione; dati i risultati a cui i citati autori erano giunti e che avremo occasione di rammentare nel corso di questa nota, per consiglio del prof. Nasini intraprendemmo un nuovo studio di detto gas usando i metodi di ricerca più esatti, oggi conosciuti.

Rammentiamo che tale gas contiene, tra anidride carbonica ed idrogeno solforato, circa il 94 % di gas assorbibili dalla potassa; e che, quindi, anche quantità relativamente grandi di gas, portate in laboratorio, forniscono una quantità di residuo abbastanza piccola. Abbiamo quindi operato l'assorbimento di essi gas sul posto, facendo passare il gas attraverso grandi colonne contenenti soluzione concentrata di potassa e raccogliendolo in un grande gassometro; naturalmente, siccome il gas esce misto a vapore, tra la presa di questo e le colonne si è interposto un serpentino per la condensazione del vapore ed un separatore per lo scarico dell'acqua prodotta. Si riuscì in questo modo a portare in laboratorio più di 200 litri di gas contenenti meno dell'1 % di anidride carbonica; il gas era chiuso in damigiane il cui riempimento venne effettuato per spostamento d'acqua.

Da analisi preliminari e da successive più esatte da noi eseguite,

(1) Rendiconti Acc. Lincei, vol. XX, 1 sem., pag. 932 (1911).
(2) R. Nasini, F. Anderlini, R. Salvadori, Gazz. Chim. It., vol, XXVIII, I, pag. 100.

risulta che il gas non è gran che differente, per composizione, da quello esaminato dagli autori citati; uniamo qui sotto i numeri da noi trovati e, per confronto, quelli riportati nella memoria menzionata:

	Nasini, Anderlini e Salvadori	Porlezza e Norzi
Anidride carbonica . .	92,0	92,2
Idrogeno solforato . . .	2,0	2,0
Metano	1,9	1,78
Idrogeno . . . , ,	2,4	2,45
Ossigeno	0,2	0.18
Residuo	1,5	1,39
	100,0	100,00

Ottenimento dei gas rari. — L'eliminazione dell'idrogeuo e del metano venne operata nel solito modo, cioè facendo passare ripetutamente il residuo di gas inerti su ossido di rame rovente. Quanto all'eliminazione dell'azoto, avendo dovuto più volte preparare il residuo di gas nobili, si seguirono diversi metodi: prima il metodo comune col magnesio o col miscuglio Maquenne (Mg + CaO); poi il metodo descritto da F. Henrich (1), consistente nel far scintillare il gas con ossigeno facendo formare l'arco ad azoto: una circolazione di potassa assorbe l'ipoazotide formantesi man mano. Benchè questo metodo sia abbastanza rapido, pure non ci è riuscito ottenere con esso buonissimi risultati, causa la mancanza di corrente alternata (2); abbiamo quindi trovato preferibile l'assorbimento con tornitura di calcio metallica, metodo già usato da Henrich stesso e da Guntz e Bastett (3) per preparare l'argo.

La purificazione finale, allo scopo di togliere le ultime tracce d'azoto rimaste, venne eseguita servendosi di uno dei metodi anzidetti, ma operando a piccola pressione ed estraendo man mano il gas con una pompa a mercurio. In queste condizioni era possibile accertarsi che si estraeva gas senza azoto; bastava mettere (come si è fatto) un tubo di Geissler fra il tubo contenente il calcio e la pompa, ed osservare con io spettroscopio, per accertarsi se il gas che

(1) Zeit. f. Elektroch., vol. 15, pag. 749 (1909).
(2) Noi abbiamo usato un interruttore Wehnelt.
(3) Bull. soc. chim. [3] 35, 404 (1909).

si estraeva era puro o no; ad ogni modo, dopo il Geissler era saldato un robinetto a pozzetto di mercurio, in modo da poter isolare l'apparecchio ove il gas non si fosse manifestato convenientemente puro.

Analisi spettroscopica dei gas rari. — Questa parte delle ricerche venne eseguita basandosi sul noto metodo di Dewar, e per prima cosa si operò il frazionamento dei gas nobili, separando la parte assorbita dal carbone alla temperatura dell'aria liquida da quella che rimaneva libera: a tale scopo si fece passare il residuo ottenuto dopo eliminazione dell'azoto, attraverso serbatoi contenenti carbone di noce di cocco e immersi nell'aria liquida; naturalmente, il carbone veniva prima fortemente scaldato nel vuoto, al fine di eliminare i gas occlusi.

Dopo questo trattamento, la parte che rimaneva libera veniva estratta e raccolta in una buretta: la frazione che rimaneva occlusa veniva poi di nuovo liberata riscaldando il carbone, la si estraeva e si raccoglieva a parte.

Col gas di queste due frazioni vennero preparati diversi Geissler e gli spettri da questi forniti furono studiati sia allo spettroscopio, sia con spettrografo a prismi e a reticolo,

Dalle numerose osservazioni e fotografie eseguite risultò che la parte più leggera (non assorbita dal carbone) è costituita da elio puro senza traccia di neo o di altri gas; la parte più pesante invece (assorbita dal carbone) si dimostrò costituita da argo, anche usando la scarica con condensatori.

Per quanto dunque si riferisce alla presenza dell'argo e dell'elio nel gas in esame, restano confermate le ricerche di Nasini, Anderlini e Salvadori, esposte nel già citato lavoro. A questo proposito dobbiamo osservare che le righe $\lambda = 534$, 533, 532 rimarcate dai predetti autori [1], non compaiono sulle nostre lastre, benchè alla loro identificazione si siano specialmente rivolte le nostre ricerche; forse esse appartengono al secondo spettro dell'idrogeno, il primo spettro del quale era fornito dai tubi di Geissler sottoposti all'osservazione; forse ancora tali linee, essendo assai deboli, sfuggono allo studio fatto con grandi dispersioni. Quanto alla presenzza di altri gas rari, possiamo dire che non abbiamo avuto alcun indizio della presenza

[1] Tali righe erano infatti collegate ad una eventuale presenza del coronio ($\lambda = 5303,26$) nel gas in istudio.

di neo; per ciò che concerne il cripto e lo xeno noi abbiamo sottoposto il residuo di gas pesanti (assorbiti dal carbone alla temperatura dell'aria liquida) al trattamento con carbone a 75° (CO_2 solida ed etere) ed abbiamo esaminato spettroscopicamente il gas assorbito con questo mezzo; tale esame non ci ha rivelato nulla di nuovo oltre l'argo. Poichè però secondo i lavori di Ch. Moureu il cripto e lo xeno si devono ritenere presenti in tutte le emanazioni terrestri, ci proponiamo di ritornare in seguito su questo punto usando il metodo di Moureu, cioè facendo operare l'assorbimento dal carbone a — 23° (cloruro di metile bollente).

Determinazione del contenuto in elio. — Dalla Memoria più volte citata risulta come l'elio sia contenuto, rispetto all'argo, nella proporzione del 33 %. Siccome però tale dato è riferito unicamente alla visibilità della D_3 = 5875 dell'elio nel miscuglio (come abbiamo notato, non esisteva allora il metodo di Dewar) secondo i dati di Collie e Ramsay [1], abbiamo creduto opportuno eseguire una determinazione più esatta; a tale scopo siamo partiti dal miscuglio di argo ed elio (completamente purificato nel modo detto) e lo abbiamo sottoposto al trattamento con carbone e aria liquida estraendo e raccogliendo il gas non assorbito; anche qui un tubo di Geissler interposto tra l'apparecchio e la pompa permetteva di riscontrare la purezza dell'elio estratto. Ridotte le letture a 0°,760 mm. e allo stato secco, si è avuto che 15 cm.^{3} di miscuglio hanno fornito 5,8 cm.^{3} di elio, da cui risulta che detto miscuglio conteneva il 39 % circa di elio. Sebbene questo numero discordi alquanto da quello sopra riportato, dobbiamo ricordare che nel lavoro citato viene asserito che l'elio si trova nella proporzione del 33 % *almeno*.

Il residuo di azoto, argo ed elio viene ad avere, con questo dato, la seguente composizione:

	Nasini, Anderlini, Salvadori	Porlezza e Norzi
Azoto	97,00	97,10
Argo	2,01	1,77
Elio	0,99	1,13
	100,00	100,00

[1] Proc. Roy. Soc. *59*, pp. 257-270 (1896).

E l'analisi completa del gas viene quindi ad essere rappresentata dai numeri seguenti:

Anidride carbonica	92,2000
Idrogeno solforato	2,0000
Metano	1,7800
Idrogeno	2,4500
Ossigeno	0,1800
Azoto	1,3500
Argo	0,0245
Elio	0,0155
	100,0000

Contenuto in emanazione radioattiva. — La determinazione di questa grandezza fu eseguita in modo analogo a quella già da noi esposta in una Nota precedente (1) riguardante il tufo radioattivo di Fiuggi. Per le presenti ricerche fu però usato un elettroscopio diverso da quello allora adoperato: e però abbiamo dovuto campionare anche questo. Esporremo brevemente i dati che ci hanno servito a ciò, riferendoci, per quanto riguarda il dettaglio dei calcoli, a quel nostro lavoro. Per la campionatura del nuovo elettroscopio, munito di campana da 9300 $cm.^3$, si usarono gr. 0,0235 di pechblenda al 55 $^0/_0$ di uranio metallico; la soluzione in acido nitrico di essa, lasciata a sè per due giorni, ha dato (usando il procedimento di Strutt, già menzionato nella Nota citata) all'elettroscopio una dispersione di 430 volt-ora (detratta la dispersione normale); e siccome in questo tempo la frazione di emanazione prodotta ammonta a circa il 28 $^0/_0$ di quella con cui la quantità di radio presente nella pechblenda pesata sarebbe stata in equilibrio radioattivo, risulta che, se detta soluzione fosse stata lasciata a sè per un tempo infinito, avrebbe dato all'elettroscopio una caduta di 1535,5 volt-ora.

D'altra parte, la quantità di radio collegata ai 0,0235 di pechblenda è (assumendo ancora che a 1 gr. di uranio nella pecblenda siano uniti $7,4 \times 10^{-7}$ gr. di radio) $9,546 \times 10^{-9}$ gr.; e siccome, secondo i dati di Rutherford (2), 1 gr. di radio sta in equilibrio radioattivo con 0,6 $mm.^3$ di emanazione, risulta che $0,6 \times 9,546 \times 10^{-9} = 5,7276 \times 10^{-9}$

(1) Rendiconti Acc. Lincei, vol. XX, I sem., pag. 935 (1911).
(2) P. Curie, Traité de Radioactivité, Paris 1910, voi. II, pag. 165

mm.^{3} sarà la quantità di emanazione che dà nel nostro apparecchio la caduta di 1535,5 volt-ora. Allora, ricordando che nello stesso apparecchio il gas naturale dava una dispersione di 12000 volt–ora, ne viene che

$$\frac{12000 \times 5{,}7276 \times 10^{-9}}{1535{,}5} = 44{,}76 \times 10^{-9} \text{ mm.}^3$$

rappresenta la quantità di emanazione contenuta nei 9300 cm.^{3} (quanta è la capacità della campana dell'elettroscopio) di gas esaminati; in un metro cubo di gas, tale quantità ammonta quindi a

$$44{,}76 \times 10^{-9} \times \frac{1000}{9{,}3} = 4{,}813 \times 10^{-6} \text{ mm.}^3 \text{ circa}$$

che, ammesso il dato di Rutherford, starebbe in equilibrio radioattivo con $\frac{4{,}813 \times 10^{-6}}{0{,}6} = 8{,}02 \times 10^{-6}$ gr. di radio.

A questo punto dobbiamo osservare che in una loro Nota i professori Nasini, Anderlini e Levi (1) trovano che la quantità di emanazione suddetta ammonta a $1{,}5 \times 10^{-5}$ per m.^{3} di gas; tale numero viene da essi dedotto per confronto colla radioattività di gas, e colla emanazione sviluppata da soluzioni di bromuro di radio puro.

La differenza, abbastanza grande, risiede però principalmente nel fatto che detti autori adottano il dato di Ramsay e Soddy (2), secondo il quale la quantità di emanazione prodotta da 1 g. di radio è di 3×10^{-6} mm.^{3} per secondo, mentre in oggi viene accettato il valore di Rutherford (3) che fissa in $1{,}28 \times 10^{-6}$ mm.^{3} per secondo l'ammontare della stessa quantità.

In altra Nota esporremo le deduzioni che si possono trarre dai numeri più sopra riportati ed in ispecie dal rapporto del contenuto in emanazione e di quello in elio del gas in istudio.

Pisa — Istituto di Chimica generale della R. Università.

(1) Rendiconti Acc. Lincei, voi. XIV, 2. sem., pag. 70 (1905).
(2) Proc. Roy. Soc., voi. **73**, pag. 346 (1904).
(3) Phil. Mag. XVI, 311 (1908).

Contributo alla conoscenza dello spettro a bande del tetrafluoruro di silicio.

Nota di C. PORLEZZA

Lo spettro a bande del tetrafluoruro di silicio è conosciuto da parecchio tempo. Già nel 1873 Salet ([1]) dava una riproduzione grafica approssimata di esso: in seguito, altri osservatori, quali Chautard, Cotton, ecc., ebbero ad eseguire, per scopi diversi, delle ricerche su tale spettro, ma usarono sempre delle piccole dispersioni e non fornirono misure esatte. Meritano invece menzione i lavori di A. Dufour ([2]) il quale, studiando con uno spettrografo a reticolo lo spettro del tetrafluoruro di silicio dal punto di vista del fenomeno di Zeeman, dà le lunghezze d'onda, con l'esattezza in oggi richiesta, delle linee più intense appartenenti alle bande; egli limita però il suo studio alla regione tra $\lambda = 458$ e $\lambda = 412$.

Avendo avuto modo, in occasione di altri studi, di ottenere uno spettro a bande di Si Fl_4, molto puro, ho creduto non inopportuno estendere a tutto lo spettro le misure, in modo che questo venga ad essere meglio conosciuto; ciò ha anche una certa importanza rispetto agli spettri (pure a bande) degli altri composti alogenati del silicio.

Per ottenere uno spettro puro di Si Fl_4 ho dovuto ricorrere ad un dispositivo speciale ([3]) per il quale il gas veniva prodotto nell'apparecchio stesso (cui era unito un tubo di Geissler a elettrodi di platino) col metodo classico dell'acido solforico e fluoruro di calcio in presenza di silice. Lo spettrografo a reticolo che servì per questo studio è quello stesso usato per lo spettro dell'idrogeno ([4]); le misure, fatte con un comparatore che dà $^1/_{1000}$ di mm., possono essere affette da un errore massimo di 0,05 Å; le misure stesse sono state ottenute per confronto con quelle delle linee dell'elio date da Eversheim ([5]) e che alla loro volta sono riferite al nuovo valore in-

([1]) Annales de Chim. et Phys., 1873, ser. IV, vol. XXVIII, pag. 35.
([2]) Comptes Rendus, 146, I, pag. 810 (1908); Phys. Zeit., vol. 10, pag. 235.
([3]) Gazz. Chim. It. *42*, parte II.
([4]) Rend. Accad. Lincei, 1911, I, pag. 821.
([5]) Kayser, Handb. der Spectrosc., Vol. V, p. 520.

ternazionale della linea rossa del cadmio. Riporto qui la lunghezza d'onda delle linee di cui ho usufruito :

5015,683
4921,934
4713,154
4471.493

Nella tabella che segue sono elencate : nella 1ª colonna le lunghezze d'onda approssimative dedotte dalla rappresentazione grafica di Salet ; nella 2ª quelle date da Dufour insieme alle intensità e alle denominazioni da questi attribuite alle bande ; nella 3ª le mie: tutti i dati sono espressi in unità Angström.

SALET	DUFOUR		Notazioni secondo Dufour	PORLEZZA	
λ	λ	i		λ	i
5450-5400				5475.61	3
				5457.15	3
				5439.56	2
				5405.86	2
5210-5170				5193.52	3
				5185.54	3
				5182.59	3
5000					
494				4932.94	2
487					
			X	4616.57	0
			Z	4609.61	1
			Y	4605.25	0
	4575.21	0.5	X	4575.18	1
	4569.53	1	Z	4569.45	2
	4565.05	0,5	Y	4564.98	1
4540-4530	4535.99	2	X	4535.91	2
	4531.70	3	Z	4531.62	3
4520-4500	4526.50	1	Y	4526.45	2
	4498.66	6	X	4498.64	4
	4495.83	8	Z	4495.82	5
				4492.71	1
4490-4460	4489.71	3	Y	4489.75	4
				4485.56	1
				4482.71	1
	4463.27	7	X	4463.41	4
	4462.05	10	Z	4462.06	6
				4456.24	3
4450-4430	4454.61	4	Y	4454.55	5
				4450.20	1
				4445,23	1
				4442.29	1

SALET	DUFOUR		Notazioni secondo Dnfonr	PORLEZZA	
λ	λ	i		λ	i
	4430.35	13	Z	4429,98(1)	9
	4429.90	10	X		
4420-4390	4420.99	5	Y	4421,00	6
	4400.63	20	Z	4400,58	10
	4398.38	15	X	4398,38	10
	4388.66	6	Y	4388,64	4
				4387,11	3
4370-4360	4368.34	18	X	4368,50	15
	4365.40	3		4365,58	3
	4353.91	1		4353.92	3
	4338.17	4		4338,71	3
	4333.96	5		4334.39	4
	4329.44	3		4329,73	2
	4304.21	6		4304,21	3
	4301.29	4		4301,31	3
	4298.85	1		4298,79	3
	4295.71	2		4295,84	2
				4283,35	1
	4271.55	5		4271,59	3
	4270.19	3		4270,45	3
				4265,06	2
				4263,47	2
				4256,91	1
				4254,65	1
	4240.81	4		4240,92	4
				4234,28	1
				4233,02	1
				4215,39	1
4115-4100(?)				3905,25	2
4030-4020(?)				3882,99	3
				3870,75	1

(1) Anche nelle fotografie fatte nel II ordine del reticolo questa linea

Riguardo alle tre nuove righe $\lambda = 4616,57$, $\lambda = 4609,61$, $\lambda = 4605.25$ da me indicate nella suesposta tabella e contrassegnate colle notazioni di Dufour, debbo esservare che esse ubbidiscono alla legge di composizione delle bande dello spettro in studio, indicata da Dufour stesso. Infatti, per la zona azzurra dello spettro da lui esaminata, egli, dopo aver trovato che le frequenze corrispondenti alle bande stesse seguono la formula semplice di Deslandres:

$$N = A - (Bm + C)^2$$

(dove aumentando m diminuisce l'intensità), riscontra che le bande stesse si lasciano raggruppare nel seguente modo:

Banda X $N = 24577,7 - (1.848\,m + 41.072)^2$ ($m = 0, 1. 2, 3, 4. 5, 6$)

» Y $N = 25481.7 - (1.576\,m + 51,92)^2$ ($m = 0, 1, 2, 3, 4, 5$)

» Z $N = 24177.1 - (1.953\,m + 38,12)^2$ ($m = 0, 1, 2, 3, 4, 5$).

Orbene, se in queste formole si aumenta la variabilità di m fino a 7 per la banda X e fino a 6 per le altre due, si ottengono appunto, con sufficiente approssimazione, le frequenze corrispondenti alle tre righe suddette; per confronto riporto qui le lunghezze d'onda osservate e calcolate colle suddette formole:

λ osservate	λ calcolate	Differenze
4616,57	4616.62	— 0.05
4609.61	4609.71	— 0.1
4605.25	4605.17	+ 0.08

La concordanza è, come si vede, soddisfacente o almeno è dello stesso ordine di quella con la quale le lunghezze d'onda date da Dufour verificano le formule soprascritte.

Quanto è stato esposto in questa breve Nota si riferisce allo spettro del tetralluoruro di silicio indecomposto, il quale viene ottenuto non interponendo condensatore nel circuito. Aumentando però, con l'aggiunta di condensatori, l'intensità della scarica, si osserva un indebolimento abbastanza forte dello spettro a bande, mentre compare un brillante spettro a righe, delle quali parte spettano al silicio e parte al fluoro. Ricerche da me intraprese per lo studio di tale spettro mi hanno portato a nuove osservazioni sugli spettri del fluoro e del silicio, i risultati delle quali sono stati già pubblicati.

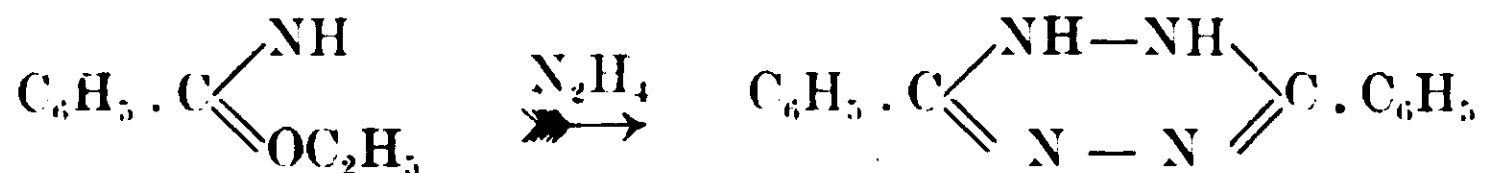
Pisa — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

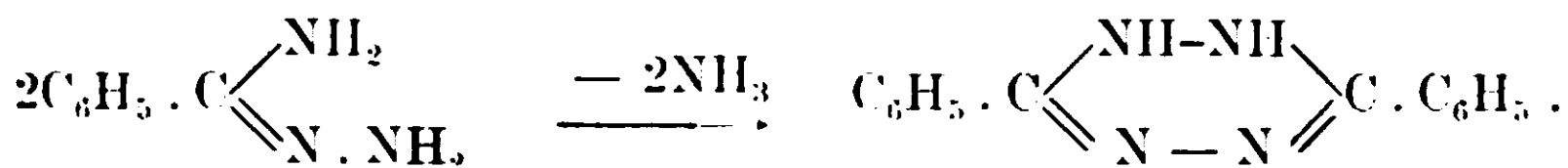
Sulla diaminotetrazina simmetrica.

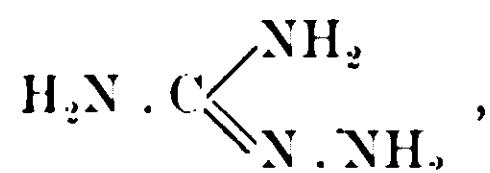
Nota I di G. PONZIO e G. GASTALDI

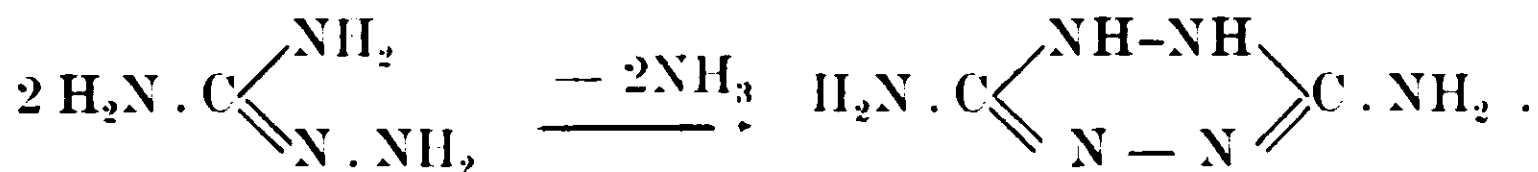
(*Giunta il 17 aprile 1913*)

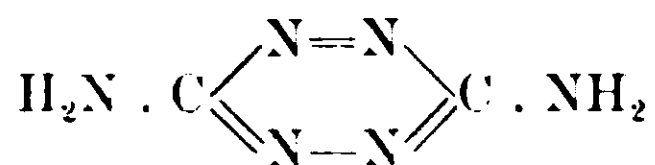
Per azione di un eccesso di idrazina sul benzimidoetere Pinner [1] ottenne la N, v-diidro-C-difeniltetrazina

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH\\OC_2H_5\end{cases} \xrightarrow{N_2H_4} C_6H_5.C\begin{cases}NH-NH\\N\ -\ N\end{cases}C.C_6H_5$$

La reazione è dovuta alla formazione intermedia di benzenilidrazidina $C_6H_5.C\begin{cases}NH\\NH.NH_2\end{cases}$ la quale, assumendo la forma idrazonica $C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\N.NH_2\end{cases}$, si condensa con sè stessa eliminando ammoniaca

$$2C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\N.NH_2\end{cases} \xrightarrow{-2NH_3} C_6H_5.C\begin{cases}NH-NH\\N\ -\ N\end{cases}C.C_6H_5\ .$$

Ora, se all'aminoguanidina anzichè la comune forma imidica $H_2N.C\begin{cases}NH\\NH.NH_2\end{cases}$ si atttribuisce la forma idrazonica

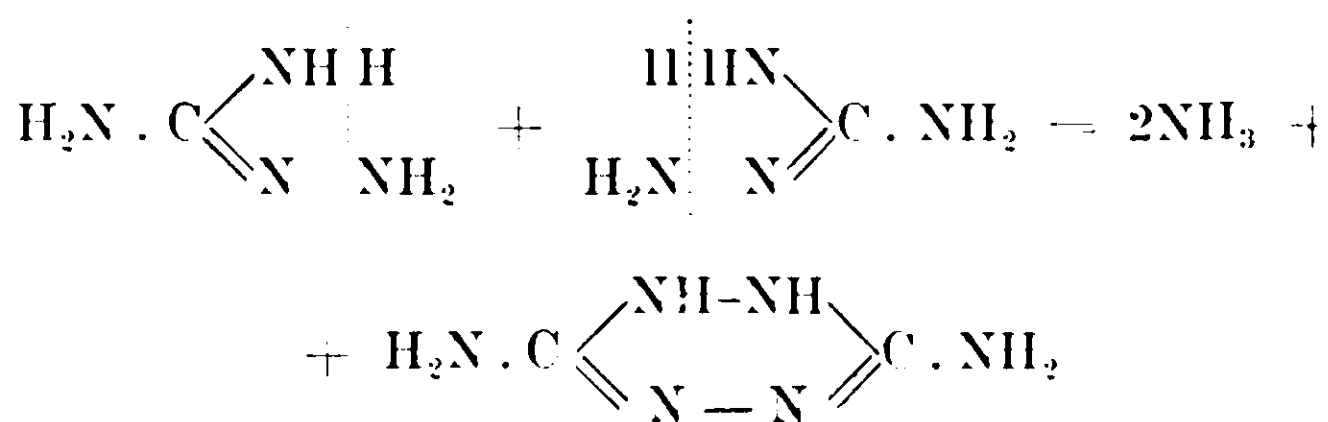
$$H_2N.C\begin{cases}NH_2\\N.NH_2\end{cases},$$

diventa prevedibile, per analogia col caso sopra citato, la possibilità di poter ottenere da essa la N-v-diidro-C-diaminotetrazina

$$2\ H_2N.C\begin{cases}NH_2\\N.NH_2\end{cases} \xrightarrow{-2NH_3} H_2N.C\begin{cases}NH-NH\\N\ -\ N\end{cases}C.NH_2\ .$$

Ed è quello che noi realmente abbiamo verificato coll'esperienza giungendo però ad isolare, come prodotto ultimo della reazione, invece del suddetto diidroderivato, il suo prodotto di ossidazione spontanea all'aria, cioè la diaminotetrazina simmetrica

$$H_2N.C\begin{cases}N=N\\N-N\end{cases}C.NH_2$$

La spiegazione più semplice della formazione della N-v-diidro-C-diaminotetrazina consiste nell'ammettere che due molecole di ami-

noguanidina (forma idrazonica) si riuniscano assieme perdendo ciascuna una molecola di ammoniaca

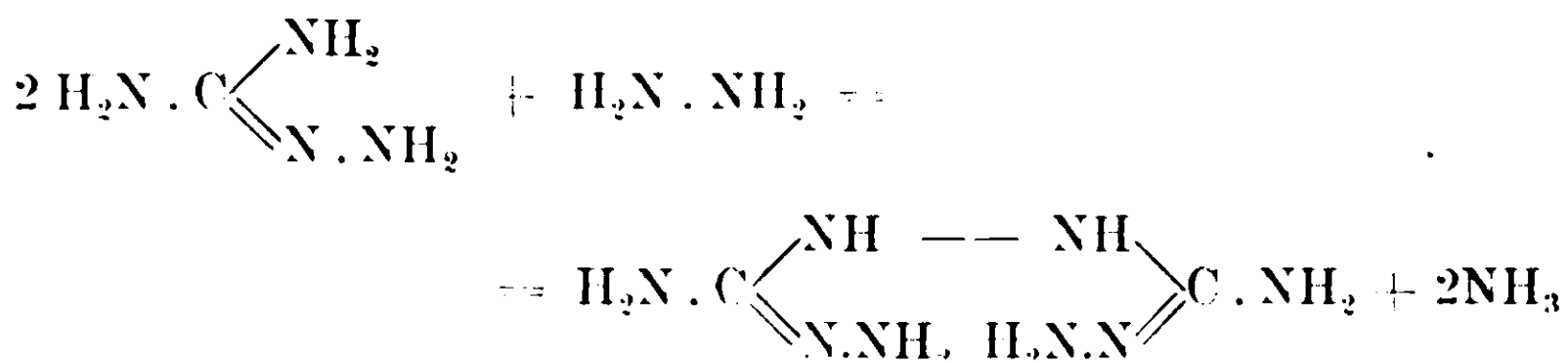
$$H_2N\,.\,C\begin{matrix}\diagup NH\;H \\ \\ \diagdown\!\!\diagdown N\quad NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}H\,HN\diagdown \\ \\ H_2N\quad N\diagup\!\!\diagup\end{matrix}C\,.\,NH_2 = 2NH_3 +$$

$$+\ H_2N\,.\,C\begin{matrix}\diagup NH\text{-}NH\diagdown \\ \\ \diagdown\!\!\diagdown N - N\diagup\!\!\diagup\end{matrix}C\,.\,NH_2$$

ma si potrebbe anche supporre che dapprima una piccola quantita di aminoguanidina si decomponga in anidride carbonica, ammoniaca e idrazina

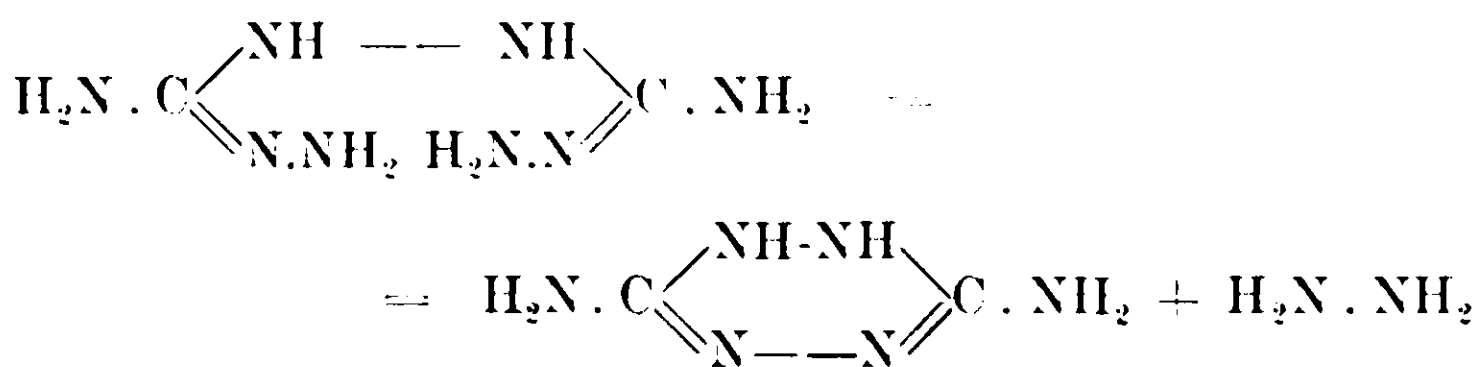
$$H_2N\,.\,C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \\ \diagdown\!\!\diagdown N\,.\,NH_2\end{matrix} \xrightarrow{2H_2O} CO_2+2NH_3+N_2H_4$$

e che quest'ultima, reagendo coll'aminoguanidina rimasta inalterata, elimini ammoniaca, dando origine ad un composto intermedio instabile

$$2\,H_2N\,.\,C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \\ \diagdown\!\!\diagdown N\,.\,NH_2\end{matrix} + H_2N\,.\,NH_2 =$$

$$= H_2N\,.\,C\begin{matrix}\diagup NH\;\;-\!-\;\;NH\diagdown \\ \\ \diagdown\!\!\diagdown N.NH_2\;\;H_2N.N\diagup\!\!\diagup\end{matrix}C\,.\,NH_2 + 2NH_3$$

dal quale poi si rigenera l' idrazina, costituendosi contemporaneamente il nucleo tetrazinico

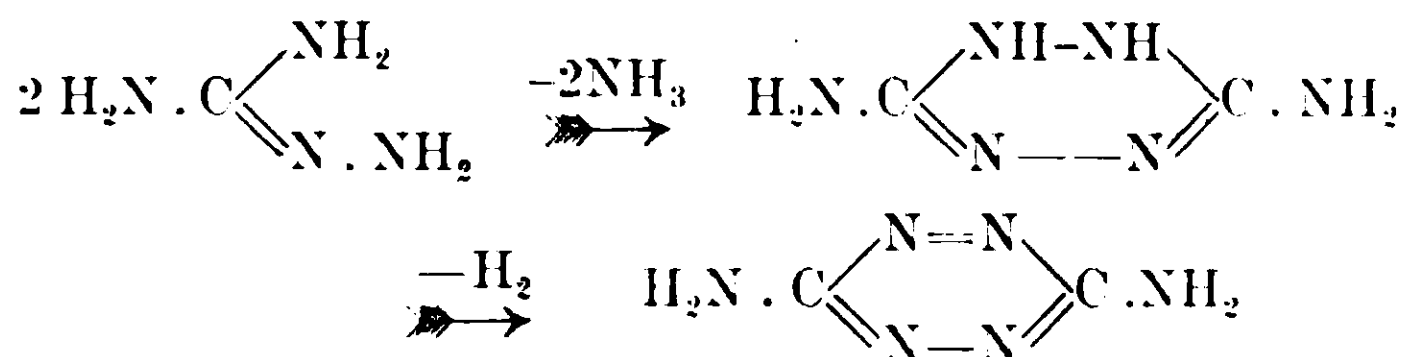
$$H_2N\,.\,C\begin{matrix}\diagup NH\;\;-\!-\;\;NH\diagdown \\ \\ \diagdown\!\!\diagdown N.NH_2\;\;H_2N.N\diagup\!\!\diagup\end{matrix}C\,.\,NH_2 =$$

$$= H_2N\,.\,C\begin{matrix}\diagup NH\text{-}NH\diagdown \\ \\ \diagdown\!\!\diagdown N-\!\!-N\diagup\!\!\diagup\end{matrix}C\,.\,NH_2 + H_2N\,.\,NH_2$$

Però l'intervento dell'idrazina, ammesso da Pinner (loc. cit.) per la formazione della N-v-diidro-C-difeniltetrazina, è in opposizione col fatto da noi osservato che l'aggiunta di idrazina libera (o di solfato di idrazina e idrato potassico) non favorisce per nulla la trasformazione dell'aminoguanidina in N-v-diidro-C-diaminotetrazina.

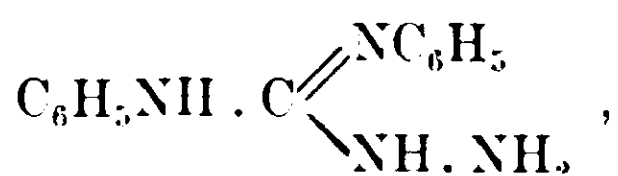
Ad ogni modo, come diremo più avanti, la formazione della diaminotetrazina simmetrica dall'aminoguanidina

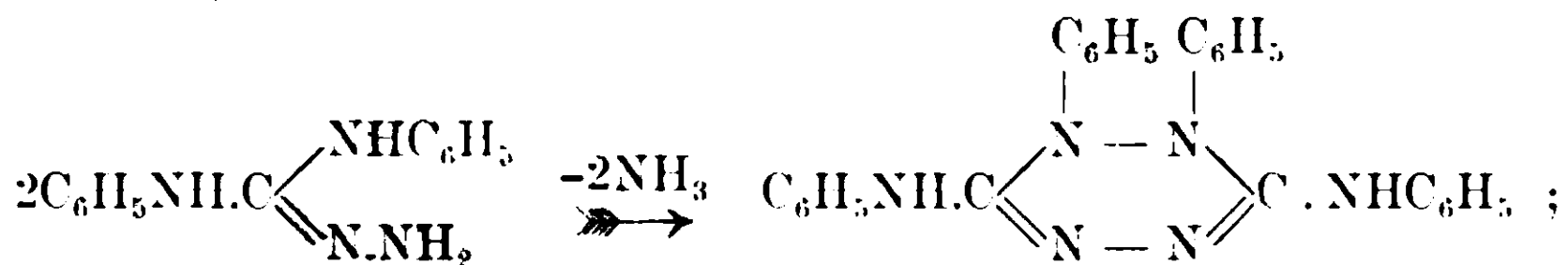
(1) Annalen, *297*, 258 (1897).

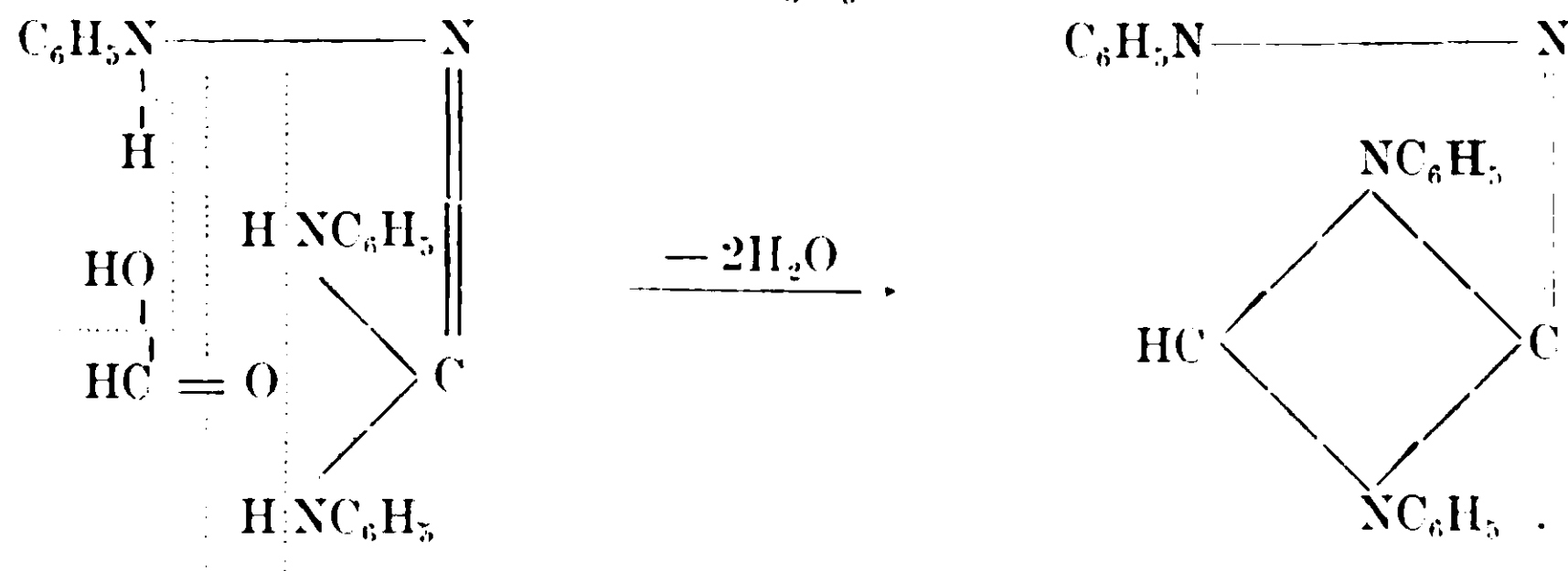
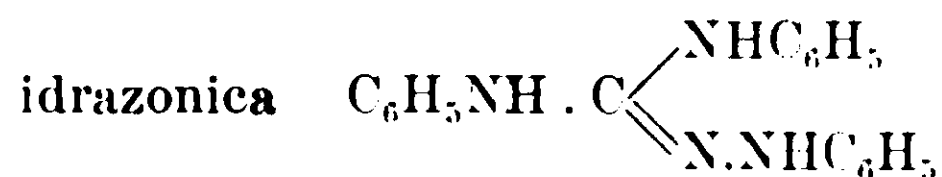
$$2\,H_2N.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2\\ \searrow N.NH_2\end{smallmatrix} \xrightarrow{-2NH_3} H_2N.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH-NH\searrow\\ \searrow N\;-\;-N\nearrow\end{smallmatrix}C.NH_2$$

$$\xrightarrow{-H_2} H_2N.C\begin{smallmatrix}\nearrow N=N\searrow\\ \searrow N-N\nearrow\end{smallmatrix}C.NH_2$$

ha luogo spontaneamente e con tale facilità da costituire un vero metodo di preparazione di un importante e, finora non conosciuto, composto ciclico esaatomico al quale non si potrebbe arrivare per altra via.

Riteniamo anzi che la formazione di tetrazine sia possibile anche colle aminoguanidine sostituite, cioè che pure queste assumano, allo stato libero, la forma idrazonica. Dall'aminodifenilguanidina

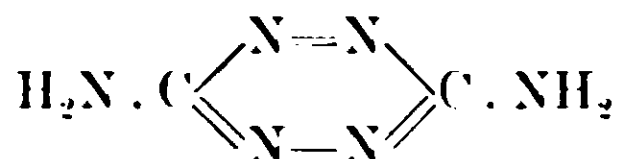
$$C_6H_5NH.C\begin{smallmatrix}\nearrow NC_6H_5\\ \searrow NH.NH_2\end{smallmatrix},$$

o meglio $C_6H_5NH.C\begin{smallmatrix}\nearrow NHC_6H_5\\ \searrow N.NH_2\end{smallmatrix}$ di Bush e Bauer [1], si dovrebbe perciò ottenere il tetrafenilderivato della N-v-diidro-C-diaminotetrazina

$$2C_6H_5NH.C\begin{smallmatrix}\nearrow NHC_6H_5\\ \searrow N.NH_2\end{smallmatrix} \xrightarrow{-2NH_3} C_6H_5NH.C\begin{smallmatrix}\nearrow N(C_6H_5)-N(C_6H_5)\searrow\\ \searrow N-N\nearrow\end{smallmatrix}C.NHC_6H_5\;;$$

ma di questo argomento ci occuperemo in una prossima Nota, facendo tuttavia osservare fin d'ora, come anche la formazione del *nitron* (1,4-difenil-3,5-endanilodiidrotriazolo) per azione dell'acido formico sulla trifenilaminoguanidina [2] $C_6H_5NH.C\begin{smallmatrix}\nearrow NC_6H_5\\ \searrow NH.NHC_6H_5\end{smallmatrix}$ si possa interpretare soltanto ammettendo che questa abbia la forma idrazonica $C_6H_5NH.C\begin{smallmatrix}\nearrow NHC_6H_5\\ \searrow N.NHC_6H_5\end{smallmatrix}$

$$\begin{matrix} C_6H_5N & \text{———} & N \\ | & & \| \\ H & & \| \\ HO & H\,NC_6H_5 & \| \\ | & & \\ HC=O & & C \\ & H\,NC_6H_5 & \end{matrix} \xrightarrow{-2H_2O} \begin{matrix} C_6H_5N & \text{———} & N \\ & NC_6H_5 & \\ HC & & C \\ & NC_6H_5 & \end{matrix}\;.$$

(1) Berichte, *33*, 1062 (1900).
(2) Berichte, *38*, 856 e 4049 (1905).

La reazione da noi trovata spiega infine come non si sia mai potuto isolare l'aminoguanidina dai suoi sali. Infatti Thiele ([1]) trattando il solfato di aminoguanidina colla quantità teorica di idrato di bario ebbe una soluzione che all'aria si colorò in rosso e che, svaporata nei vuoto, lasciò una massa cristallina rossiccia. Egli attribuì la colorazione del prodotto ad una decomposizione della base e non se ne occupò ulteriormente; invece la sostanza rossa altro non è che la diaminotetrazina simmetrica $H_2N.C\langle {N=N \atop N-N} \rangle C.NH_2$ che ora noi descriviamo.

Diaminotetrazina simmetrica

$$H_2N.C\langle {N=N \atop N-N} \rangle C.NH_2$$

Preparazione. — Gr. 11 di cloridrato di aminoguanidina si sciolgono in 40 cc. di acqua e si trattano con gr. 6 di idrato potassico sciolto in 20 cc. di acqua (teorico per gr. 11,05 di $CH_6N_4 . HCl$: gr. 5,6 di KOH).

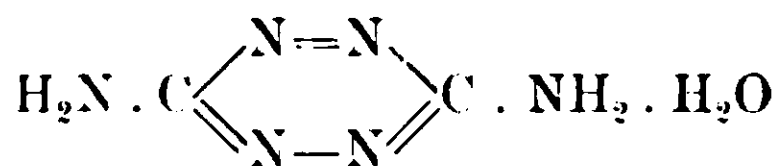
La soluzione, perfettamente incolora, si mette in una larga capsula sotto una grande campana in cui si trovano due bicchierini contenenti l'uno acido solforico concentrato e l'altro idrato potassico in pezzi. Dopo qualche ora si osserva già una colorazione rossastra alla superficie del liquido, il quale a poco a poco si colora completamente in rosso-violetto sempre più intenso. Trascorsi due o tre giorni, durante i quali si osserva un debole sviluppo gassoso e si manifesta forte odore di ammoniaca, cominciano a separarsi degli splendidi aghi rosso-violetti la cui quantità aumenta a mano a mano che la N-v-diidro-C-diaminotetrazina (la quale è incolora e solubile nell'acqua) si trasforma, per azione dell'ossigeno dell'aria contenuta nella campana, in diaminotetrazina simmetrica che è rosso-violetta e poco solubile. Dopo quattro o cinque giorni si può già cominciare a raccogliere quest'ultima per filtrazione, e rimettendo poi sotto alla campana le acque madri e lasciandovele per qualche tempo cristallizza altra tetrazina e ciò per più volte di seguito. Quando non si separa più nulla (anche pel fatto della diluizione dovuta alla lavatura dei

([1]) Annalen, *270*, 27 (1892).

cristalli con acqua) il filtrato, colorato in rosso-violetto intenso, si tratta con un piccolo eccesso di acido nitrico, per il che la base disciolta si trasforma in nitrato, il quale è poco solubile e tosto si deposita dal liquido, diventato ranciato, in laminette gialle. Il sale raccolto e sospeso in poca acqua dà, per trattamento con ammoniaca, un'altra piccola quantità di diaminotetrazina, dalle cui acque madri si può avere, per aggiunta di acido nitrico altro nitrato, e cosi via.

Invece che dal cloridrato di aminoguanidina si può anche partire dal nitrato $CH_6N_4 . HNO_3$ (per es. sciogliere gr. 10 di nitrato in 90 cc. di acqua, addizionare gr. 4,5 di idrato potassico sciolto in 12 cc. di acqua, ecc.) ma c'è l'inconveniente che questo richiede maggior quantità di acqua per sciogliersi a freddo, quindi la quantità di diaminotetrazina simmetrica che si separa cristallizzata è minore, e quella che rimane in soluzione (ma che si può isolare sotto forma di sale) è più grande che non nel caso in cui si parta dal cloridrato. Del resto, la reazione procede identicamente.

Proprietà — La diaminotetrazina simmetrica che si separa lentamente dalle soluzioni acquose nelle quali si forma contiene una molecola di acqua di cristallizzazione

$$H_2N . C \begin{matrix} \diagup N = N \diagdown \\ \diagdown N - N \diagup \end{matrix} C . NH_2 . H_2O$$

ed è in prismi monoclini lunghi 1-2 centimetri, di colore rosso-violetto a riflessi metallici: ricristallizzata dall'acqua si presenta in laminette appiattite splendenti, di color rosso ametista.

È stabilissima all'aria ed alla luce.

Nel vuoto, su acido solforico, si disidrata lentamente [1]. Anidra è bruna-acciaio con riflessi metallici, ma all' aria riassorbe con grande rapidità tutta l'acqua di cristallizzazione, riassumendo il colore primitivo.

Riscaldata in tubetto per punti di fusione comincia ad imbrunire verso 100° svolgendo acqua che si condensa sulle pareti fredde.

[1] Questo è quanto abbiamo osservato in una esperienza fatta nel giugno 1912, mentre nel febbraio 1913 la sostanza non perdette assolutamente di peso nè su acido solforico, nè su anidride fosforica, nel vuoto; forse per effetto della temperatura ambiente più bassa. Però scaldata a 100° si disidratò completamente, perdendo la stessa quantità di acqua come quando diventò anidra alla temperatura ordinaria nel vuoto.

Diventata anidra si fonde, con viva decomposizione, di solito a 204° 205° (talvolta a 206°-207°, talvolta un po' più basso, a seconda del modo di riscaldamento) svolgendo ammoniaca e cianogeno.

É affatto insolubile nei comuni solventi organici, colora appena in rosso l'alcool ordinario e l'acetone umido. Il suo unico solvente è l'acqua, ove si scioglie pochissimo a freddo e poco a caldo dando una soluzione intensamente rosso-violetta; ma per cristallizzarla dall'acqua bisogna usare la precauzione di non far bollire e di aggiungere qualche goccia di ammoniaca, altrimenti si altera.

L'analisi della diaminotetrazina simmetrica (sia idrata che anidra) presenta grandissima difficoltà [1] trattandosi di una sostanza che per azione del calore si decompone violentemente. Perciò dovemmo accontentarci dei seguenti risultati poco soddisfacenti, ma che trovano conferma nelle analisi dei sali.

I. Gr. 0,2577 di sostanza, seccata all'aria, fornirono gr. 0,1817 di anidride carbonica e gr. 0,1350 di acqua.

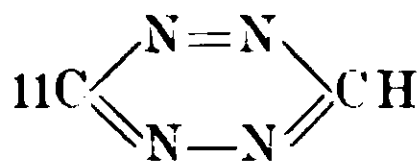
II. Gr. 0,0701 di sortanza, seccata all'aria, fornirono cc. 37,8 di azoto (H_0 = 737.95 t = 10°,5) ossia gr. 0,044047.

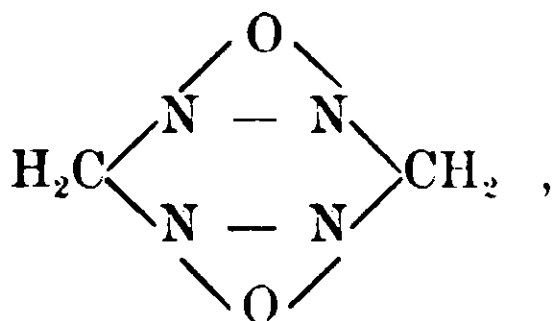
III. Gr. 0,2540 di sostanza, seccata all'aria, perdettero su acido solforico nel vuoto, gr. 0,0366 di acqua.

IV. Gr. 0,5567 di sostanza, seccata all'aria, perdettero a 100° gr. 0,0804 di acqua.

Cioè su cento parti

[1] Tale difficoltà è comune a tutti i composti di questa serie, ed infatti Hantzsch e Lehmann (Berichte *33*, 3676 [1900]) che pei primi ottennero la tetrazina simmetrica

$$HC\begin{matrix} N=N \\ N-N \end{matrix}CH$$

la ritennero, in base ai risultati delle analisi, bisazossimetano

$$H_2C\begin{matrix} \overset{O}{N - N} \\ \underset{O}{N - N} \end{matrix}CH_2 ,$$

e fu soltanto più tardi che Curtius, Darapsky e Müller (Berichte *40*, 84 [1907]) riconobbero che non contiene ossigeno.

	Trovato				Calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	$C_2H_4N_6 . H_2O$
Carbonio	19,27	—	—	—	18,46
Idrogeno	5,82	—	—	—	4,61
Azoto	—	62,84	—	—	64,41
Acqua	—	—	14,40	14,43	13,84

I. Gr. 0,2148 di sostanza anidra fornirono gr. 0.1734 di anidride carbonica e gr, 0,1003 di acqua.

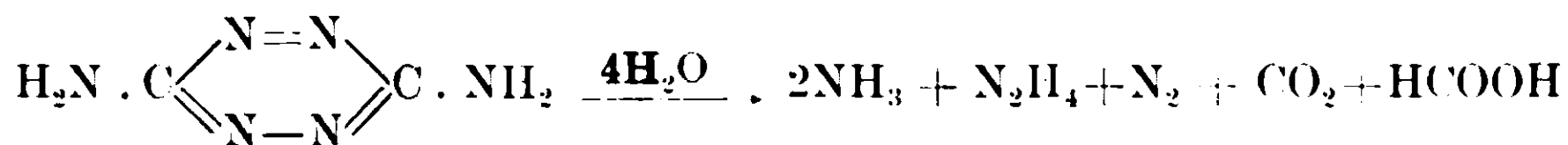
II. Gr. 0,0438 di sostanza anidra fornirono cc. 28,4 di azoto (H = 746,5 t = 20°) ossia gr. 0,032176.

Cioè su cento parti :

	Trovato		Calcolato per
	I.	II.	$C_2H_4N_6$
Carbonio	22,01	—	21,42
Idrogeno	5,18	—	3,57
Azoto	—	73,46	75,00

Aggiungendo alla base (gr. 0,5) acido solforico d = 1,12 (25 cc.) essa si trasforma immediatamente nel solfato. che è poco solubile a freddo; riscaldando, il sale si discioglie, ma la soluzione, prima ranciata, si decolora rapidamente svolgendo azoto. Facendo bollire a lungo in apparecchio a ricadere si sviluppa anidride carbonica e dal liquido dopo raffreddamento, cristallizza solfato di idrazina. Aggiungendo acqua quanto basta per sciogliere quest' ultimo e trattando con benzaldeide si ottiene benzalazina $C_6H_5.CH : N.N: CH.C_6H_5$ (affatto insolubile nell'acqua a freddo) la quale cristallizzata dall' alcool, si presenta in aghi giallo-chiari fusibili a 93° conforme ai dati di Curtius e Jay [1]. Riscaldando infine il filtrato con un eccesso di idrato potassico si ottiene ammoniaca.

Ciò dimostra che i due amidogruppi della diaminotetrazina simmetrica si staccano sotto forma di ammoniaca NH_3, il gruppo $=N-N=$ sotto forma di idrazina H_2N-NH_2 ed il gruppo $-N=N-$ sotto forma di azoto libero $N \equiv N$: vale a dire che la base subisce la seguente idrolisi

$$H_2N . C\langle {N=N \atop N-N} \rangle C . NH_2 \xrightarrow{4H_2O} 2NH_3 + N_2H_4 + N_2 + CO_2 + HCOOH$$

ma l'acido formico non l'abbiamo potuto riscontrare.

(1) Journ. f. Prakt. Chemie 39, 44 (1889).

La stessa scissione avviene pure coll'acido cloridrico ed in generale cogli acidi minerali diluiti, ma è molto lenta e certo procede in varii tempi che ci riserviamo di studiare in seguito. Essa però spiega perchè i sali della diaminotetrazina simmetrica non si possano scaldare con acqua senza che si alterino. Per contro la base è abbastanza stabile verso gli idrati alcalini, ma riscaldata all'ebollizione con questi svolge lentamente ammoniaca.

La diaminotetrazina simmetrica è facilmente riducibile in N,v-diidro-C-diamidotetrazina

$$H_2N\,.\,C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH-NH \diagdown}{\diagdown\!\!\diagdown N\;-\;N \diagup\!\!\diagup}C\,.\,NH_2$$

sia dall'idrogeno solforato, che dall'idrazina, che dalla fenilidrazina, ma di queste reazioni ci occuperemo in una prossima Nota.

Cloridrato di diaminotetrazina simmetrica $C_2H_4N_6\,.\,HCl$. Trattando la base con acido cloridrico al 10 % in piccolo eccesso, dapprima essa vi si discioglie istantaneamente, ma subito dopo il sale si separa solido. Per preparare questo conviene precipitarlo dalla soluzione acquosa con acetone, e così lo si ottiene in laminette giallo-ranciate, stabili all'aria, non deliquescenti, le quali si decompongono verso 200° con sviluppo gassoso senza fondersi.

Gr. 0,1920 di sostanza fornirono gr. 0,1884 di cloruro d'argento. Cioè su cento parti: Calc. per $C_2H_4N_6.HCl$: acido cloridrico 24,59; trov. 24,96.

È molto solubile nell'acqua, la soluzione riscaldata all' ebullizione si altera decolorandosi: è insolubile nei solventi organici anidri, un po' solubile nell'alcool ordinario.

Dalla sua soluzione acquosa concentrata l'acido nitrico precipita il nitrato; l'ammoniaca, gli idrati e carbonati alcalini riprecipitano la base inalterata (forma idrata).

Nitrato di diaminotetrazina simmetrica $C_2H_4N_6\,.\,HNO_3\,.\,{}^1/_2\,H_2O$ — Si separa cristallizzato aggiungendo alla soluzione acquosa satura (fredda o appena tiepida) della base acido nitrico diluito; conviene però prepararlo trattando con acido nitrico diluito la soluzione acquosa concentrata del cloridrato.

Forma laminette giallo-ranciate, stabili all'aria, fusibili a 180°-82° con viva decomposizione.

Contiene mezza molecola di acqua di cristallizzazione che perde

parzialmente nel vuoto su acido solforico alla temperatura ordinaria e totalmente a 100°, per il che diventa giallo bruno.

I. Gr. 0,0866 di sostanza, seccata all'aria, fornirono gr. 0,1746 di nitrato di nitron.

II. Gr. 0,2276 di sostanza, seccata all'aria, perdettero a 100° gr. 0,0101 di acqua.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_2H_4N_6 \cdot HNO_3 \cdot {}^1/_2\, H_2O$
Acido nitrico	33,87	—	34,23
Acqua	—	4,43	4,88

È pochissimo solubile nell'acqua fredda con colorazione ranciata; la soluzione riscaldata all'ebollizione si altera decolorandosi; tuttavia, con qualche precauzione, il sale può esser cristallizzato dall'acqua tiepida.

È insolubile nell'alcool e nei comuni solventi organici. Sospeso in acqua e trattato con ammoniaca o con idrati o carbonati alcalini ridà la base (forma idrata) la quale però, essendo più solubile del sale, rimane disciolta se si usa la soluzione acquosa di questo.

Ossalato di diaminotetrazina simmetrica $(C_2H_4N_6)_2 \cdot H_2C_2O_4$ — Si forma trattando a caldo la soluzione acquosa concentrata della base con acido ossalico e si separa per raffreddamento in prismetti ranciati, pochissimo solubili nell'acqua, insolubili nell'alcool. Riscaldato, si scompone verso 205° con sviluppo gassoso senza fondersi.

Gr. 0,2962 di sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, tornirono gr. 0,0486 di ossido di calcio.

Cioè su cento parti: trovato acido ossalico 28,98; calcolato per $(C_2H_4N_6)_2 \cdot H_2C_2O_4$ acido ossalico 28,67.

Sassari — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università — Aprile 1913.

Sull'autolisi e sulla presenza di fermenti proteolitici nel cervello di vitella.

Nota di F. TRAETTA MOSCA

Molti autori si sono occupati dell'autolisi dei varii organi e tessuti e numerosi sono i lavori intorno ai fermenti, che in essi si trovano, però è sorprendente come fra tanti studii pochi ve ne sono che riguardano il cervello, sia che considerino i prodotti che si formano nell'autolisi, sia che studiino i fermenti che possiede la cellula nervosa.

Il Roseli [1] che ricercò la psesenza dei fermenti proteolitici in diversi organi col metodo del Iacoby (precipitazione degli estratti acquosi degli organi con acetato di uranile), non ne riscontrò nel cervello e nei reni, mentre li trovò negli altri organi.

Levene e Stookey [2], che hanno studiato l'autolisi del cervello di cane sotto differenti condizioni, hanno concluso per la presenza di fermenti proteolitici nel cervello di cane avendo notato una più o meno notevole diminuzione di N coagulabile, ed un corrispondente aumento dell'N non coagulabile (albumose) e dell'N precipitabile con solfato di zinco (peptoni, amino-acidi).

Kutscher e Lohmann [3] hanno ricercato nell'autolisi di cervello di bue le basi allossuriche, l'arginina, l'istidina, la lisina e la colina. Essi ottennero soltanto nella frazione lisinica un lieve precipitato, e perciò misero in dubbio la presenza di fermenti proteolitici nel cervello di bue.

Noll [4] volle vedere se nel cervello di bue fosse presente un fermento capace di attaccare il protagono. Perciò determinò la quantità di protagono contenuto in un emisfero cerebrale (19,83 $^0/_0$ della sostanza bianca secca), e quella dell' altro emisfero corrispondente dopo essere stato per 3 giorni esposto all'aria (18,98 $^0/_0$). A questa piccola differenza egli non diede alcuna importanza: però non si

(1) Max Rosell - Ueber Nachweis und Verbreitung intracelliilarer Fermente - Inaug. Dissert., Strassburg, 1901.
(2) The Journal of Medical Research. Boston. Oktober 1903.
(3) Zeit. für physiol. Chem. 39. p. 317. (1903).
(4) Zeit. für physiol. Chem. 27. p. 383, (1899).

può escludere la presenza di un fermento capace di attaccare il protagono.

Kutscher e Lohmann [1] non avendo riscontrato colina nell'antolisi di cervello di bue, escludono la presenza di fermenti capaci di agire sui fosfaidi.

Viceversa Coriat [2] nell'autolisi di un cervello umano (dementia senilis) trovò della colina, e perciò concluse per la presenza nel cervello di un fermento capace di attaccare la lecitina.

Battelli e Stern [3] trovarono in diversi organi animali ed anche nel cervello una perossidasi capace di ossidare in vitro l'acido formico, con sviluppo di CO^2, in presenza di acqua ossigenata.

Rosell [4] isolò dal cervello di vitella col metodo dell'acetato di uranile un fermento capace di decomporre l'H^2O^2 con notevole sviluppo di gas, e capace di ossidare l'aldeide salicilica.

Simon [5] studiò l'autolisi del cervello di vitella e dalla determinazione dell'**N** totale, dell' **N** coagulabile, di quello delle albumose, peptoni e amino-acidi, concluse che nel cervello avviene una proteolisi dipendente da azioni fermentative. Egli inoltre trovò che nel cervello vi sono fermenti capaci di agire sulla molecola fosforata in modo che parte del fosforo organico passa in soluzione come composto fosforato inorganico,

Max Kauffmann [6] non riscontrò presenza di colina nel cervello di bue fresco.

Wroblewski [7] dice che mentre nel cervello fu dimostrata la presenza di catalisi, perossidasi, lipasi, amilasi ed enzimi che scindono l'arbutina, non sono stati trovati fermenti proteolitici, inulinasi ed invertasi.

Soula [8] recentemente si è occupato della relazione fra l'attività funzionale dei centri nervosi e la proteolisi della sostanza nervosa. Anzitutto ha assodato che nella sostanza nervosa avviene una pro-

(1) loc. cit.
(2) The American Journal of Physiol. V. 12, p. 358. Boston (1905).
(3) Bioch. Zeit., V. 14, p. 44, (1906).
(4) loc. cit.
(5) Zeit. f. physiol. Chem. V. 72. p, 463, (1911).
(6) Zeit. physiol., Chem. V. 74 p. 175, (1911).
(7) Comp. Rend., V, 152, pag. 1334. (1911).
(8) Journal de Physiol. Pathol., XV, pag. 267, (1913).

teolisi che è più notevole di quella dei muscoli; e questa proteolisi è caratterizzata da ciò che l' N degli amino-acidi e dei polipeptidi subisce un notevole aumento. Inoltre ha osservato che tutti i fattori i quali favoriscono la funzione dei centri nervosi aumentano la proteolisi. Viceversa l'influenza di fattori che paralizzano il sistema nervoso fa diminuire l'intensità della proteolisi.

Faure e Soula [1] hanno osservato che nei ratti affaticati le cellule motrici del midollo osseo presentano una corrispondente cromatolisi. e questa procede parallela con la proteolisi.

***

Da queste ricerche fatte sull'autolisi del cervello risulta che non tutti gli autori sono di accordo nell'ammettere la presenza di fermenti proteolitici in esso; e pochi hanno cercato di isolare prodotti che si formano durante il processo autolitico.

Perciò ho creduto non privo d'interesse il portare un piccolo contributo sperimentale alle importanti quistioni.

PARTE SPERIMENTALE.

Grammi 600 di cervello di vitella ridotto a poltiglia si mettono in un pallone con 400 cc. di acqua cloroformata satura, più cloroformio libero; il pallone, completamente pieno, è chiuso con un tappo ad un foro, attraverso cui passa un tubo che pesca sotto una campanella ripiena di mercurio, per raccogliere il gas che si sviluppa durante il processo.

Si tiene in termostato a 38° per un mese. Indi si filtra [2]; il filtrato di reazione acida, e che presenta una leggiera reazione del biureto, si concentra a bagno maria sina a circa 200 cc. Si rifiltra per separare l'albumina coagulata, e si tratta con acqua di barite sino a precipitazione completa dei fosfati. Dopo separati questi si fa gorgogliare attraverso il liquido CO^2 per separare la barite ed indi si concentra di nuovo.

Il liquido di poi si acidifica debolmente con HNO^3 e si addiziona di una soluzione concentrata di $AgNO^3$. Il precipitato ottenuto, che deve

(1) Soc. Biol., V. **94**, pag. 351, (1913).
(2) Kutscher, Zeit. f. physiol. Chem., **29**, pag. 159.

contenere le basi allossuriche si raccoglie su filtro. Al filtrato si aggiunge una soluzione di $AgNO^3$ sinchè una prova trattata con soluzione satura di barite, accanto al bianco composto argenteo, fa precipitare anche ossido di argento nero; allora a tutto il liquido si aggiunge acqua di barite, sinchè una prova con soluzione ammoniacale di nitrato d'argento dà un precipitato evidente. Questo precipitato che dovrebbe contenere istidina si raccoglie su filtro. Il filtrato si satura a freddo con barite, con che si ha un precipitato che deve contenere arginina. Si raccoglie su filtro. Il filtrato si acidifica, raffreddando, con H^2SO^4 ed HCl; si filtra per separare il solfato di bario e cloruro di argento, ed il liquido chiaro si precipita con ac. fosfovolframico sinchè in una prova a parte si ha un precipitato dopo un po' di tempo. Questo precipitato lo indichiamo come frazione lisinica. Si raccoglie su filtro, si lava attentamente con H^2SO^4 al 5 %, e si decompone con barite. Si filtra; il filtrato si libera dall' eccesso di barite con CO^2, si concentra sino ad avere uno sciroppo denso e si separa la lisina secondo Kossel [1] con soluzione alcoolica di ac. picrico. Dopo 24 ore si filtra il picrato formatosi e si fa bollire più volte con alcool assoluto. Il picrato di lisina si ricristallizza dall'acqua bollente, e, dopo stato seccato a 120° sino a peso costante, si determina l'N.

Sostanza gr. 0,0986 → N = cc 15,8 — t. 12° P. 758

N = 18,94 %; calcolato per $C^6H^{14}N^2O^2C^6H^3N^3O^7$: N = 18,67 %.

Per trasformarlo in cloridrato, i cristalli in HCl diluito, si estrae l'acido picrico con etere, e si porta la soluzione a secco; indi si scioglie il residuo a caldo in poco alcool metilico, si concentra e si aggiunge alcool etilico assoluto. Per raffreddamento cristallizza il cloridrato di lisina. Fonde a 183°.

Il liquido alcoolico da cui si è separato il picrato di lisina si unisce con l'alcool servito a far bollire il picrato e si svapora a bagnomaria a consistenza sciropposa. Si riprende con acqua calda, si aggiunge HCl in eccesso, si filtra e si estrae l'acido picrico con etere.

Indi si concentra a consistenza sciropposa, si riprende con acqua, si decolora con carbone animale, e si concentra di nuovo a

(1) Zeit. f. physiol. Chem., 26 p. 586.

sciroppo. Si riprende con alcool assoluto, e si aggiunge una soluzione alcoolica di $HgCl^2$ in eccesso. Si ottiene un precipitato bianco cristallino, che dopo 24 ore si raccoglie su filtro, si lava con alcool, si scioglie in acqua calda, e si decompone con H^2S. Il filtrato si concentra a bagnomaria a sciroppo, e si scioglie in alcool.

A questa soluzione alcoolica si aggiunge una soluzione alcoolica di ac. cloroplatinico, e si ha un precipitato giallo, insolubile in alcool, che ricristallizzato due volte dall'alcool bollente, dopo essere stato a 120° sino a peso costante, fonde a 234°.

Determinazione del Pt.

1. Sostanza gr. 0,0165 → Pt = gr. 0,0054 — Pt = 32,72 %

2. Sostanza gr. 0,0414 → Pt = gr. 0,0132 — Pt = 31,88 %

Calcolato per $(C^5H^4NOCl)^2 . PtCl^4$. Pt = 31,64 %

Quindi è presente la colina.

Precipitato delle basi allossuriche. Questo precipitato dovrebbe contenere le basi allossuriche in forma dei composti nitro-argentici. Per vedere quali di queste basi sono presenti si trattò il precipitato secondo **Kruger** (1). Si spappola il precipitato in acqua ammoniacale, si aggiunge alquanta soluzione ammoniacale di $AgNO^3$, si versa il tutto in un pallone chiuso, e si lascia stare 48 ore agitando spesso. Dopo si raccoglie la parte non sciolta su filtro e si decompone con HCl, si filtra per separare il AgCl ed il filtrato si porta a secco. Indi si riprende due volte con acqua, e si evapora l'acqua, ed una con alcool a 95° e si evapora, e ciò per allontanare tutto l'HCl. Si ottiene così una massa polverosa che si fa digerire per diverse ore con acqua distillata a 40°.

Si filtra, il residuo si lava con acqua, con alcool e con etere. Il filtrato si svapora di nuovo a secco, ed il residuo si fa di nuovo digerire con acqua a 40°. Si ha una piccola parte indisciolta che si unisce alla prima.

Abbiamo così una parte insolubile nell'acqua ed una solubile.

La parte insolubile si scioglie in 5 volte di una soluzione di soda al 3,3 %. Indi si riscalda a 60° e si versa in HNO^3 diluito con egual volume di acqua raffreddando, e si lascia in riposo. Dopo parecchie ore si separa il nitrato di xantina in piccoli aghi raggruppati a sfera. Riscaldato con HNO^3 lascia un residuo giallo

(1) Zeit. f. physiol. Chem. V. 26. p. 373.

che con liscivia di soda diviene rosso, e per riscaldamento rosso porpora. Reazione caratteristica della xantina.

Alla parte solubile in acqua si aggiunge attentamente una soluzione di ac. picrico all'1,1 % in piccolo eccesso, ed il picrato di adenina separatosi si filtra alla pompa. Si presenta in prismi splendenti, che fondono a 277°. Per confermare la presenza di adenina si fa la seguente prova, secondo Kossel, caratteristica. Si trasforma il picrato in cloridrato, questo si riscalda a bagnomaria per mezz'ora con zinco ed HCl, frattanto il liquido diviene rosso-porpora; indi si filtra, si alcalinizza fortemente il filtrato con soda e si lascia stare in riposo. Il liquido si colora dapprima in rosso-rubino, più tardi in rosso-bruno.

Sono state ricercate in presto precipitato anche le altre basi allossuriche, ma senza risultato.

Anche gli altri precipitati che avrebbero dovuto contenere istidina ed arginina, trattati convenientemente, non mi hanno portato a poter concludere sulla presenza di queste basi.

CONCLUSIONI.

Dal cervello di vitella sottoposto ad autolisi, son riuscito ad isolare la lisina, la colina, la xantina, e l'adenina. La colina fu trovata da Coriat nell'autolisi di cervello umano, e non fu riscontrata da Kutscher e Lohmann nell'autolisi di cervello di bue, come non fu trovata da Max Kauffmann nel cervello di bue fresco. La lisina, la xantina e l'adenina sono state isolate per la prima valta da me nell'autolisi del cervello. Ciò vuol dire che nel cervello sono presenti dei fermenti capaci di attaccare la molecola delle albumine, delle nucleine, e delle lecitine.

Roma — Istituto di Chimica della R. Università.

Sui gas che si sviluppano durante l'autolisi di alcuni organi e tessuti.

Nota di F. TRAETTA MOSCA.

Studiando l'autolisi di alcuni organi avevo osservato che nell'interno dei palloni si produceva un aumento di pressione, la quale durava alcuni giorni e poi cessava del tutto, anche quando si era sicuri che non avvenisse alcun fenomeno di putrefazione. Ciò naturalmente non poteva dipendere che dalla presenza di gas, i quali si sviluppavano durante il processo autolitico. E siccome avevo osservato che sia la durata, come l'intensità dell'aumento della pressione era varia per i diversi organi, così ho creduto opportuno ricercare quali gas si sviluppano nell'autolisi dei vari organi, se essi sono gli stessi per tutti, ed in che rapporto si trovano fra di loro.

Sono stato anche indotto a questo studio dal fatto che nei numerosi lavori sull'autolisi non si accenna in nessuno allo sviluppo di gas, e tanto meno allo studio di questi.

Per avere dei risultati comparabili ho adoperato organi dello stesso animale, e li ho sottoposti all' autolisi cinque ore dopo la mattazione.

1°. Fegato di vitella fatto a pezzi gr. 100. Acqua cloroformata satura cc. 400, cloroformio cc. 20, si mettono in un pallone ripieno completamente e chiuso con un tappo ad un foro, attraverso cui passa un tubo, che pesca sotto una campanella ripiena di mercurio. Si mette in un termostato a 38°. Al 2° giorno comincia a notarsi del gas che si raccoglie sul mercurio della campanella. Lo sviluppo dura per sei giorni, dopo si arresta pur mantenendo il pallone in termostato per altri giorni. Sono in tutto cc. 120 di gas. t 38°, P. 759,3 che si raccolgono in due campanelle.

Analizzo il gas col metodo Hempel.

Analisi della prima campanella :

Faccio passare nelle burette di Hempel gas	cc.	29,1
Dopo contatto con KOH gas	»	20,1
	CO_2 cc.	9,0
Porto a contatto con H^2SO^4 fumante gas	»	20,1
Dopo gas	»	20,1
	Idrocarburi pesanti cc.	0,0

Porto a contatto con pirogallato potassico gas . . . » 20,1
Dopo gas . . . . » 20,1

O = cc. 0,0

Porto a contatto con cloruro ramoso gas . . . . » 20,1
Dopo gas . . . . » 20,1

CO = cc. 0,0

Parte dei cc. 20,1 di gas faccio passare nell'eudiometro cc. 9,0
si introduce O . . . . » 4,8

gas + O cc. 13,8

Si fa scoccare la scintilla, si sente un colpo secco ed il volume del gas si riduce a . . . . cc. 4,4
si introduce altro O . . , ... » 2,0

gas + O cc. 6,4

Si fa scoccare di nuovo la scintilla, niente scoppio. Si introduce KOH e il volume del gas resta . . . . . cc. 6,4
quindi niente metano. Si introduce pirogallolo, se ne assorbono » 3,7

residuano gas cc. 2,7

In questo si smorza un fuscellino acceso e non può essere che azoto.

L'idrogeno era cc. 6,3.

Analisi della seconda campanella:

Si portano nelle burette di Hempel gas . . . . cc. 36,0
Dopo contatto con KOH . . . . » 0,5

CO^2 = cc. 35,5

Nell'autolisi del fegato mentre in un primo periodo si sviluppa CO^2, H, N, nel secondo si ottiene quasi tutta CO^2. Quindi abbiamo $CO^2 = 65\ \%$, $H = 24\ \%$, $N = 11\ \%$.

2°. Rene di vitella in pezzi gr. 100, acqua cloroformata satura cc. 350, cloroformio cc. 20. Si dispone come il precedente, e si mette in termostato a 38°. Al secondo giorno s'inizia lo sviluppo del gas, che dura per sei giorni raccogliendosi nella campanella cc. 72 di gas, t. 38°.. P. 759,3. Dopo non si osserva più sviluppo pur continuando a mantenersi in termostato.

Questo gas si analizza come innanzi. In 29,3 cc. di gas portato nelle burette di Hempel vi sono cc. 5,3 di CO^2, assenza di idrocarburi pesanti, ossigeno, ossido di carbonio. Si portano nell'eudiometro

cc. 14,3 di gas che ha subito il trattamento precedente, e questo risulta composto di cc. 10,2 di idrogeno e cc. 4,1 di azoto; assenza di metano.

Nell'autolisi del rene si sviluppa un gas costituito da

$CO^2 = 10{,}09\ \%$, $H = 58{,}42\ \%$, $N = 23{,}48\ \%$

3°. Intestino di vitella ben lavato ed a pezzi gr. 100, acqua cloroformata satura cc. 350, cloroformio cc. 20. Si dispone come nel 1° e si mette in termostato a 38°. Al 2° giorno s'inizia lo sviluppo del gas, che dura per tre giorni, e dopo cessa completamente pur continuandosi a mantenerlo in termostato. Si hanno cc. 38 di gas, t 38°, P. 759,3. Il gas si analizza come innanzi. Si portano nelle burette di Hempel cc. 24,2 di gas, che contengono CO^2 = cc. 3,8, O = cc. 6,2 , CO = cc. 0,9, assenza di idrocarburi pesanti. Del gas residuo dal trattamento precedente si portano nell'eudiometro cc. 11,2 che contengono H = cc. 5,6, N = cc. 5,6. Assenza di metano.

Nell'autolisi dell'intestino di vitella si sviluppa un gas costituito da $CO_2 = 17{,}74\ \%$, $O = 25{,}62\ \%$, $CO = 3{,}7\ \%$, $H = 27{,}47\ \%$, $N = 27{,}47\ \%$.

4°. Capsule surrenali in pezzi gr. 60, acqua cloroformata satura cc. 250, cloroformio cc. 20. Si dispone come nel 1° e si mette in termostato a 38°. Al 2° giorno s'inizia lo sviluppo del gas, che dura per sei giorni; dopo non va oltre pur mantenendolo in termostato. Si raccolgono cc. 50 di gas, t. 38°, P. 759,3.

Il gas si analizza come i precedenti: cc. 10,4 di gas portato nelle burette di Hempel contengono CO^2 = cc. 1,0, assenza di idrocarburi pesanti. ossigeno, ossido di carbonio. Nell'eudiometro si portano del gas residuo cc. 4,3, che risultano costituiti da H = cc. 2,4 , N = cc 1.9.

Nell'autolisi delle capsule surrenali di vitella si sviluppa un gas costituito da $CO^2 = 9{,}61\ \%$, $H = 50{,}39\ \%$, $N = 40{,}0\ \%$.

5°. Cervello di vitella in pezzi gr. 100, acqua cloroformata satura cc. 350. cloroformio cc. 20. Si dispone come nel 1° e si mette in termostato a 38°. Al secondo giorno s'inizia lo sviluppo del gas, che dura per sei giorni, dopo i quali si arresta del tutto. Si ottengono cc. 22 di gas, t. 38°, P. 759,3.

Si analizza come innanzi. Si portano nelle burette di Hempel cc. 13,0 di gas, che contengono CO^2 = cc. 0,8, assenza di idrocarburi pesanti, ossigeno, ossido di carbonio. Del gas residuo si portano nell'eudiometro cc. 8,4. che risultano costituiti da H = cc. 2,0, N = cc. 6,4

Il gas che si sviluppa nell'autolisi del cervello di vitella è costituito da $CO^2 = 6{,}01$ %, $H = 22{,}38$ %, $N = 71{,}64$ %.

6°. Pancreas di vitella in pezzi e liberato dalla capsula gr. 100, acqua cloroformata satura cc. 350, cloroformio cc. 20. Si dispone come nel 1° e si mette in termostato a 38°. Al 2° giorno s'inizia lo sviluppo del gas che dura per 5 giorni, raccogliendosene cc. 6, t. 38° P. 759,3. In 4 cc. del gas portati nelle brurette di Hempel v'è assenza di CO^2, di idrocarburi pesanti, di O e CO; cc. 1.8 portati nell'eudiometro per aggiunta di O non subiscono alcun cambiamento quindi non può essere che N. Come il pancreas si comportano la milza, il cuore ed i polmoni. 100 gr. di milza nelle identiche condizioni dànno cc. 7 di gas; 100 gr. di cuore cc. 9 di gas; 100 gr. di polmone cc. 5 di gas.

I muscoli di vitella sottoposti all'autolisi nelle identiche condizioni non hanno dato luogo a sviluppo di gas.

***

Osservando i risultati ottenuti in questa prima serie di ricerche si nota anzitutto come la quantità del gas sviluppato non è eguale nei diversi organi. Essa è massima nel fegato, dove durante la vita si compiono la maggior parte delie trasformazioni chimiche della materia introdotta con l'alimentazione, e che neil' intestino ha già subito un primo stadio di scomposizione; ed è nullo nei muscoli che possiamo considerare come destinati ad assimilare il materiale già elaborato in altri organi. e che loro apporta la corrente sanguigna. Dal fegato, rene, cervello, capsule surrenali si ottengono CO^2, N, H, sebbene in proporzioni differenti; dall'intestino CO^2, N, H, CO, O; dal pancreas, milza, polmone, cuore, solamente N. Come spiegare questa varietà?

L'autolisi è un processo di natura fermentativa, nel quale svolgono la loro azione tutti i fermenti che durante la vita servono a regolare la nutrizione cellulare e la trasformazione della materia. In vita la cellula regola il suo ricambio con attenzione, i fermenti entrano in azione a tempo opportuno; un fermento genera un prodotto, un altro dopo lo trasforma o lo distrugge. Tutti questi processi si annodano fra di loro. si crea e si demolisce continuamente con ordine. Nei tessuti morti ogni regola scompare; poichè ogni freno regola-

tore viene a mancare, tutti i fermenti entrano in azione contemporaneamente e disordinatamente, e si demolisce soltanto. Nell'autolisi esplicano la loro azione quei fermenti che possiede l'organo intra vitam, e quindi in relazione con la funzione che l'organo è destinato a compiere. Da ciò deriva la varietà dei gas svolti e la proporzione diversa; varietà in rapporto anche alla differente costituzione chimica dell'organo in cui i fermenti esplicano la loro azione.

A prima vista reca meraviglia, come il pancreas, così ricco di fermenti importanti per il ricambio organico, all'autolisi dia poi così poco sviluppo di gas, il quale è costituito essenzialmente da N. Potrebbe spiegarsi ciò con il fatto che i fermenti secreti da questa glandola si trovano in questa in forma di zimogeni, e si trasformano in enzimi all'infuori dell'ambiente glandolare dove trovano le condizioni opportune. Così pure la milza.

Ma forse intervengono altri fattori che mi propongo di delucidare continuando lo studio di questo argomento.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

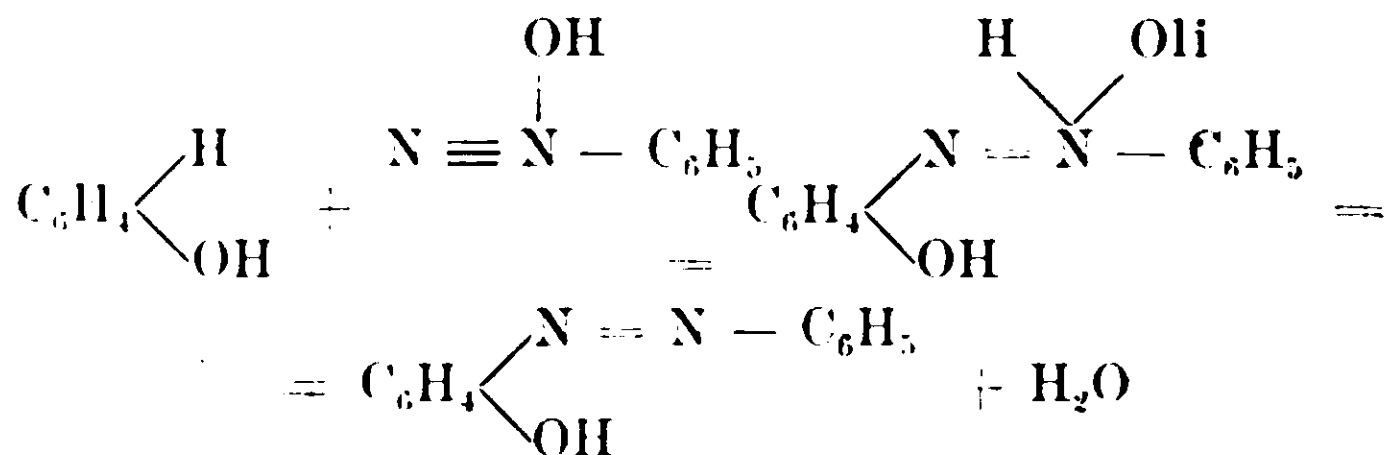
Sul meccanismo di formazione e di scissione degli ossiazocomposti.

Nota di G. CHARRIER e G. FERRERI.

(Giunta il 25 aprile 1913).

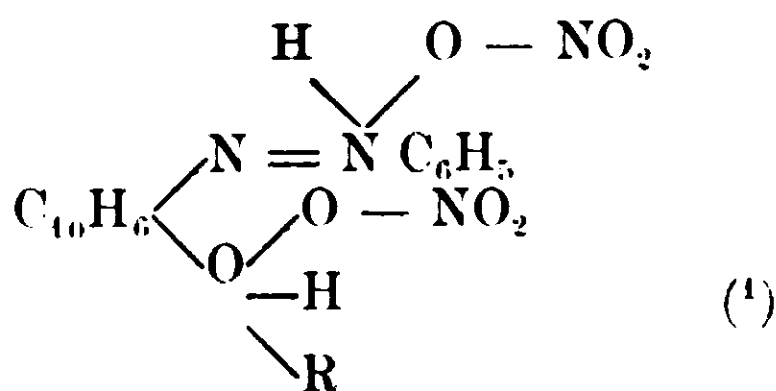
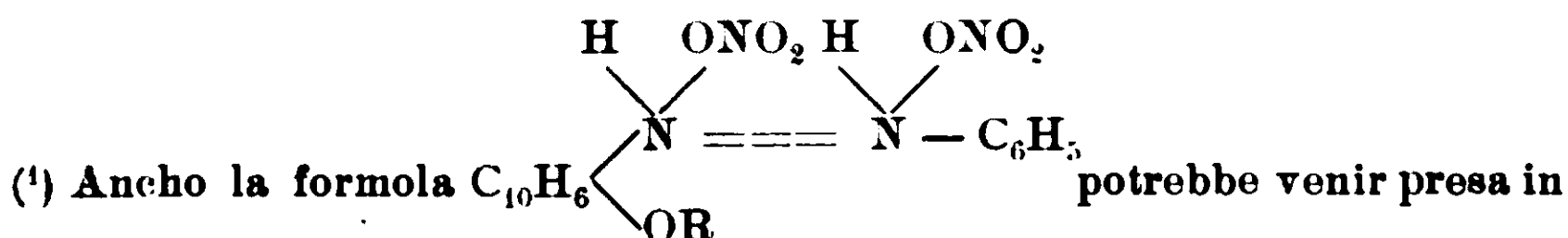
È noto come adottando per i sali di diazonio la formola di Blomstrand si possa facilmente rappresentare la formazione degli ossiazocomposti, ammettendo l'esistenza di composti intermedii di addizione secondo lo schema seguente:

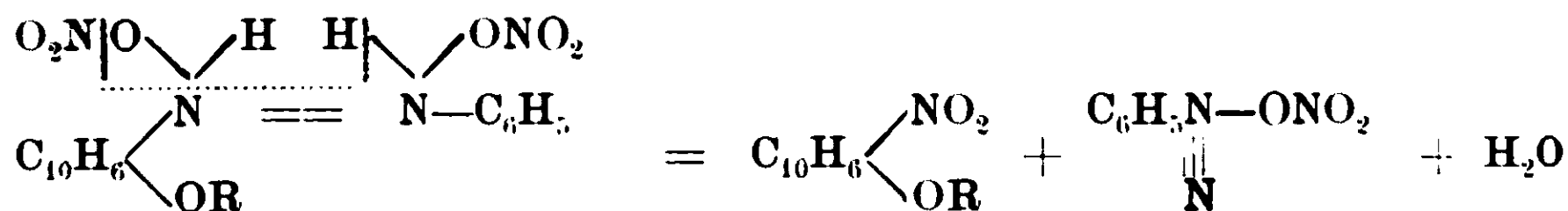
$$C_6H_4\langle{}^{H}_{OH} + \overset{OH}{\overset{|}{N}}\equiv N - C_6H_5 = C_6H_4\langle{}^{N = \overset{H\quad OH}{\overset{\diagdown\diagup}{N}} - C_6H_5}_{OH} =$$

$$= C_6H_4\langle{}^{N = N - C_6H_5}_{OH} + H_2O$$

ma che composti di tale struttura non vennero finora isolati.

Ora noi abbiamo preparato alcuni sali di eteri del fenilazo-

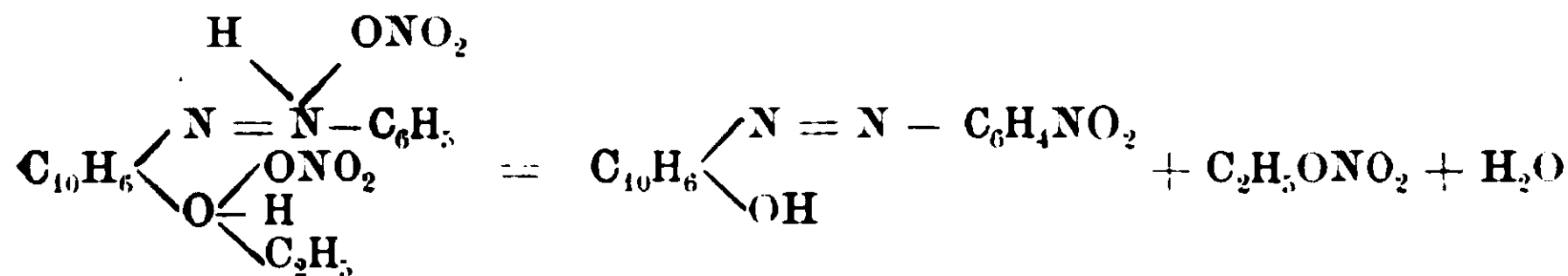
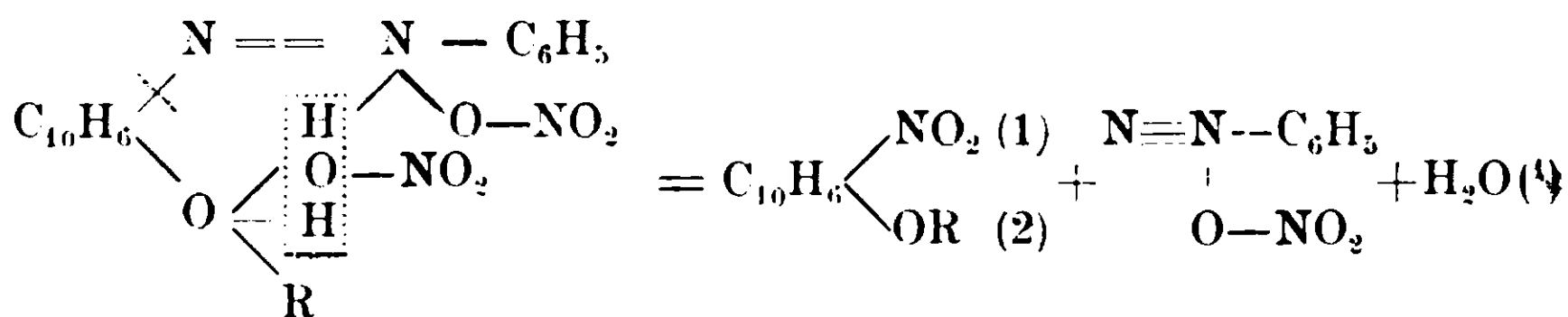
β-naftol coll'acido nitrico, ai quali è probabile corrisponda appunto la struttura di derivati di questi corpi intermedii

$$C_{10}H_6\langle\begin{matrix} N = \overset{H \quad O-NO_2}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}\ C_6H_5 \\ O \overset{O-NO_2}{\underset{R}{\diagup -H}} \end{matrix}$$ (1)

perchè essi si scindono facilmente nell'etere dell'1-nitro-2-naftol e in nitrato di fenildiazonio secondo l'equazione:

(1) Ancho la formola $C_{10}H_6\langle\begin{matrix} \overset{H \quad ONO_2}{\overset{\diagdown\diagup}{N}} === \overset{H \quad ONO_2}{\overset{\diagdown\diagup}{N}} - C_6H_5 \\ OR \end{matrix}$ potrebbe venir presa in considerazione, spiegando essa in modo soddisfacente la decomposizione dei nitrati:

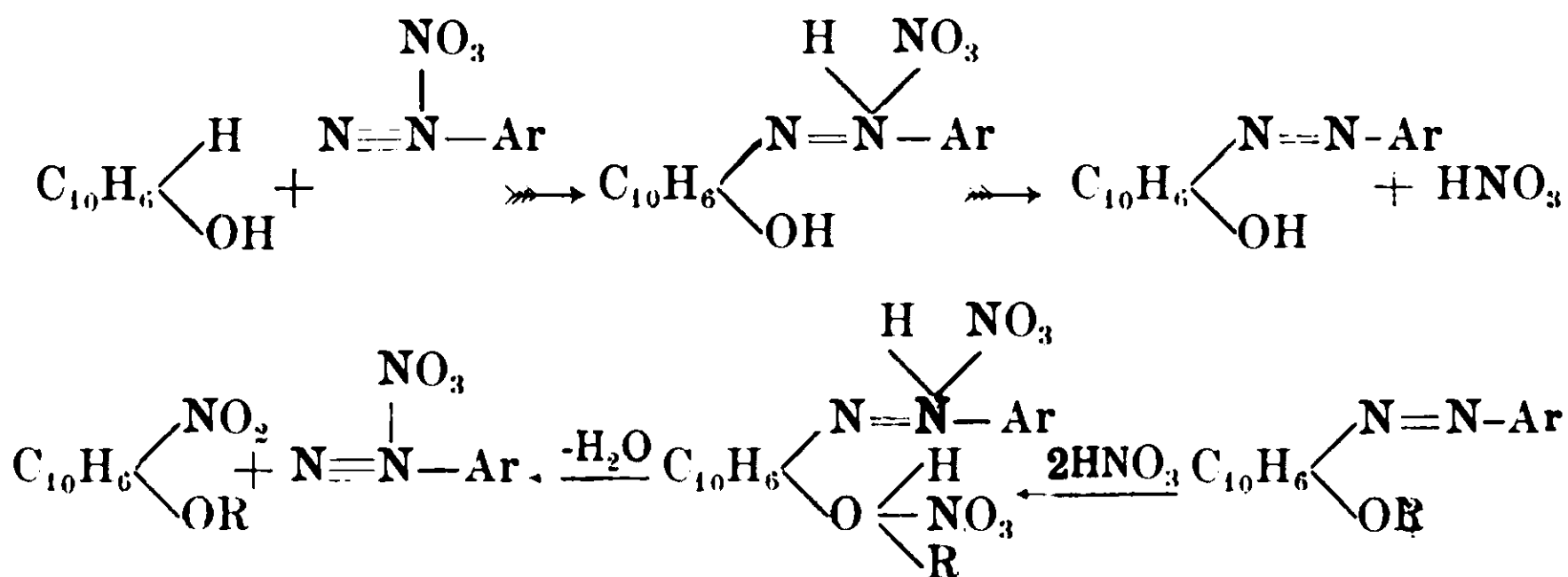
$$C_{10}H_6\langle\begin{matrix} \overset{O_2N|O \quad H}{\overset{\diagdown\diagup}{N}} == \overset{H| \quad ONO_2}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}-C_6H_5 \\ OR \end{matrix} = C_{10}H_6\langle\begin{matrix} NO_2 \\ OR \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5N-ONO_2 \\ ||| \\ N \end{matrix} + H_2O$$

Ma con essa cade l'analogia dei nitrati coi cloridrati degli eteri degli arilazo-β-naftoli, poichè qnesti ultimi vanno indubbiamemte considerati come sali di ammonio e di ossonio (Gazz. 43, I, 543 [1913]).

Certo una differenza notevole di stabilità si nota fra i nitrati e i cloridrati, benchè contengano entrambi due molecole di acido. Per la struttura di sali di ammonio e di ossonio da attribuirsi ai nitrati, oltrechè l'analogia coi cloridrati sta la decomposizione spontanea del nitrato dell'etere etilico del fenilazo-β-naftol, nella quale venne osservata la formazione, oltrechè di 1-nitro-2-naftoletiletere e di nitrato di fenildiazonio, anche di un nitrofenilazo-β-naftol, formazione che può spiegarsi in modo soddisfacente solo collo schema:

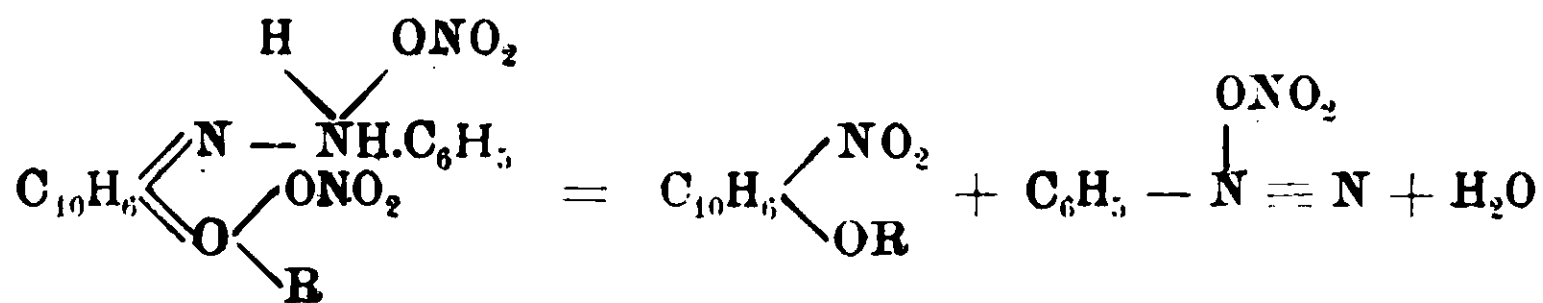
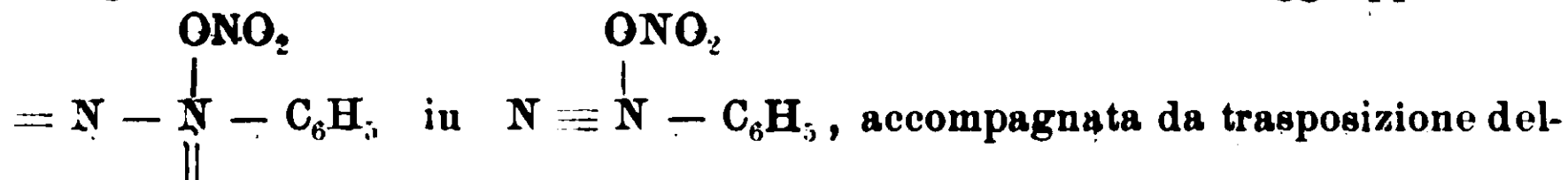
$$C_{10}H_6\langle\begin{matrix} N = \overset{H \quad ONO_2}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}-C_6H_5 \\ O \overset{ONO_2}{\underset{C_2H_5}{\diagup H}} \end{matrix} = C_{10}H_6\langle\begin{matrix} N = N - C_6H_4NO_2 \\ OH \end{matrix} + C_2H_5ONO_2 + H_2O$$

$$C_{10}H_6\begin{cases} N == N - C_6H_5 \\ \quad H \;\; O-NO_2 \\ \quad O-NO_2 \\ O \leftarrow H \\ \;\; R \end{cases} = C_{10}H_6\begin{cases} NO_2 \; (1) \\ OR \;\; (2) \end{cases} + \begin{matrix} N \equiv N - C_6H_5 \\ | \\ O-NO_2 \end{matrix} + H_2O \text{(1)}$$

Mentre questa reazione ci permette di passare per una via semplice e piana dagli ossiazocomposti ai diazonii da cui questi derivano, con un processo di ordine inverso, ma di perfetta analogia cou quello di loro formazione

$$C_{10}H_6\begin{cases} H \\ OH \end{cases} + \begin{matrix} NO_3 \\ | \\ N \equiv N - Ar \end{matrix} \longrightarrow C_{10}H_6\begin{cases} \overset{H \;\; NO_3}{N = N - Ar} \\ OH \end{cases} \longrightarrow C_{10}H_6\begin{cases} N = N - Ar \\ OH \end{cases} + HNO_3$$

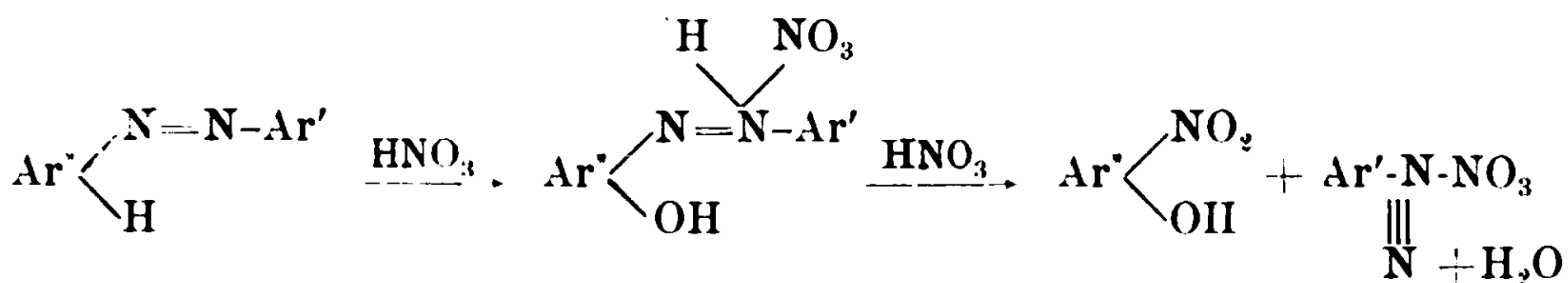
$$C_{10}H_6\begin{cases} NO_2 \\ OR \end{cases} + \begin{matrix} NO_3 \\ | \\ N \equiv N - Ar \end{matrix} \xleftarrow{-H_2O} C_{10}H_6\begin{cases} \overset{H \;\; NO_3}{N = N - Ar} \\ O \leftarrow \begin{matrix} H \\ NO_3 \\ R \end{matrix} \end{cases} \xleftarrow{2HNO_3} C_{10}H_6\begin{cases} N = N - Ar \\ OR \end{cases}$$

chiarendo cosi il meccanismo della copulazione, ci dà modo di interpretare soddisfacentemente le scissioni degli ossiazocomposti che avvengono con formazione di sali di diazonio.

(1) Ammettendo per i nitrati la forma chinonica si dovrebbe formulare la decomposizione di essi collo schema seguente:

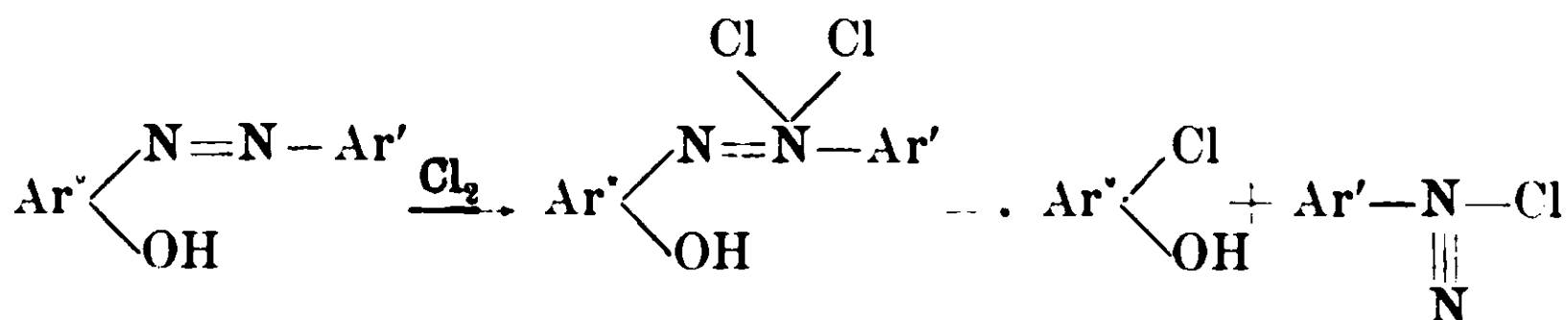
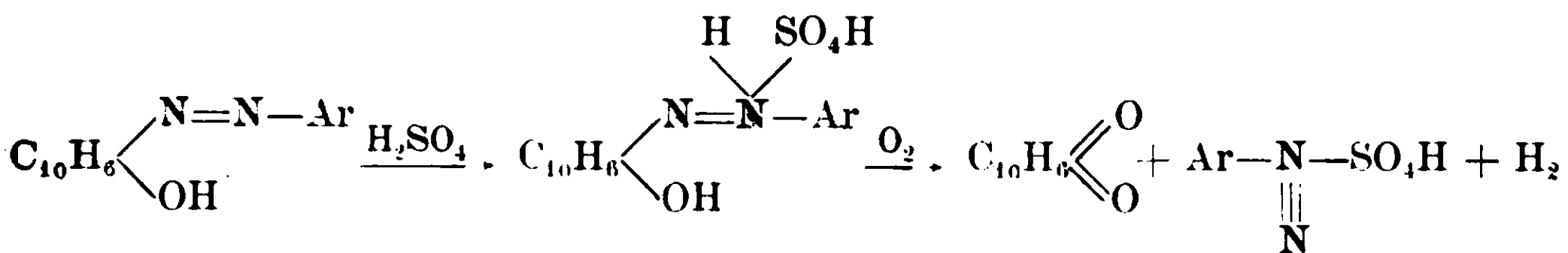
$$C_{10}H_6\begin{cases} N - \overset{H \;\; ONO_2}{NH.C_6H_5} \\ O \begin{matrix} ONO_2 \\ R \end{matrix} \end{cases} = C_{10}H_6\begin{cases} NO_2 \\ OR \end{cases} + C_6H_5 - \overset{ONO_2}{\overset{|}{N}} \equiv N + H_2O$$

nel quale si è costretti ad ammettere la trasformazione dell'aggruppamento

$$= N - \overset{ONO_2}{\overset{|}{\underset{||}{N}}} - C_6H_5 \quad \text{in} \quad N \equiv \overset{ONO_2}{\overset{|}{N}} - C_6H_5,$$ accompagnata da trasposizione dell'anello chiuonico in aromatico.

Benchè tale passaggio presenti nna certa analogia colla trasformazione osservata da Chattaway (Journ. Chem. Soc. **93**, 852 [1908]) delle arilidrazine in cloruri di arildiazonio col cloro (trasposizione dell'aggruppamento $= N - \overset{|}{N} - Ar$ in $N \equiv \overset{|}{N} - Ar$), ci pare più probabile e più semplice nel caso nostro la trasposizione che si deve ammettere colla forma azoica.

Anzitutto considerando l'azione dell'acido nitrico sugli ossiazocomposti dobbiamo rigettare senz'altro l'ipotesi di O. Schmidt (1), che ammette in questa reazione come composto intermedio un ossiazossicomposto basandosi sulla formazione osservata da Bamberger (2) di isodiazobenzol dall'ossiazossibenzol con permanganato potassico, ammettendo invece che essa avvenga secondo lo schema:

$$Ar\left\langle\begin{matrix}N{=}N\text{-}Ar'\\ H\end{matrix}\right. \xrightarrow{HNO_3} Ar\left\langle\begin{matrix}N{=}\overset{H\ \ NO_3}{\overset{\vee}{N}}\text{-}Ar'\\ OH\end{matrix}\right. \xrightarrow{HNO_3} Ar\left\langle\begin{matrix}NO_2\\ OH\end{matrix}\right. + \begin{matrix}Ar'\text{-}N\text{-}NO_3\\ \equiv\\ N\end{matrix} + H_2O$$

Inoltre anche l'azione del biossido di piombo in presenza di acido solforico (3) e degli ossidanti in generale in soluzione acida, come pure quella del cloro e del bromo (4) devono procedere molto probabilmente secondo gli schemi seguenti:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N{=}N{-}Ar\\ OH\end{matrix}\right. \xrightarrow{H_2SO_4} C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N{=}\overset{H\ \ SO_4H}{\overset{\vee}{N}}{-}Ar\\ OH\end{matrix}\right. \xrightarrow{O_2} C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}{=}O\\ {=}O\end{matrix}\right. + \begin{matrix}Ar{-}N{-}SO_4H\\ \equiv\\ N\end{matrix} + H_2$$

$$Ar\left\langle\begin{matrix}N{=}N{-}Ar'\\ OH\end{matrix}\right. \xrightarrow{Cl_2} Ar\left\langle\begin{matrix}N{=}\overset{Cl\ \ Cl}{\overset{\vee}{N}}{-}Ar'\\ OH\end{matrix}\right. \longrightarrow Ar\left\langle\begin{matrix}Cl\\ OH\end{matrix}\right. + \begin{matrix}Ar'{-}N{-}Cl\\ \equiv\\ N\end{matrix}$$

I sali degli eteri del fenilazo-β-naftol coll'acido nitrico, che abbiamo per ora preparato, debbono considerarsi come nitrati di un ipotetico idrato dell'etere del fenilazo-β-naftol

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N{=}\overset{H\ \ O{-}NO_2}{\overset{\vee}{N}}{-}C_6H_5\\ OR.HNO_3\end{matrix}\right. \qquad\qquad C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N{=}\overset{H\ \ OH}{\overset{\vee}{N}}{-}C_6H_5\\ OR\end{matrix}\right.$$

nitrato   **idrato**

il quale finora non è stato isolato, poichè i nitrati trattati con acqua

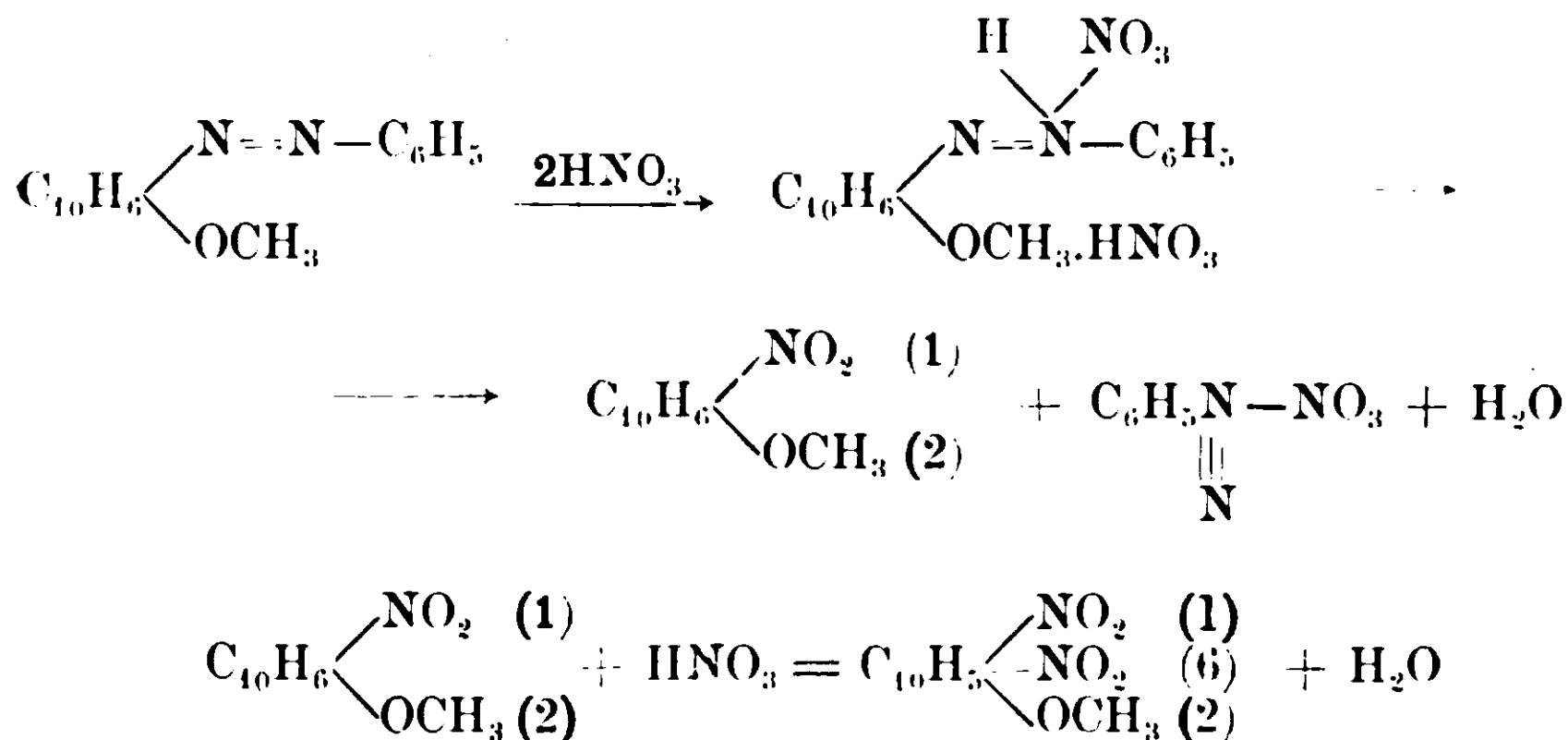
(1) B. 38, 3201, (1905).
(2) B. 33, 1957, (1900).
(3) Lauth, Bull. Soc. Chim. de Paris [3] *6*, 94-98. (1891).
(4) A. Lachman, Journ. Americ. Chem. Soc. *24* 1191 (1902). M. P. Schmidt, Journ. für prakt. chem. *85*, 235, 1912.

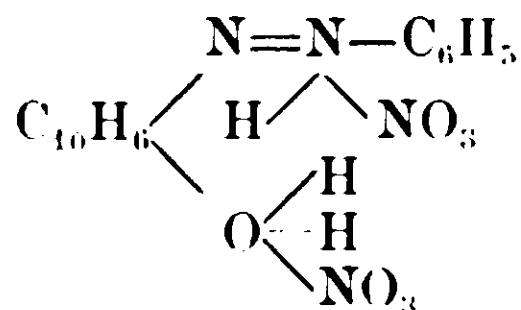
diedero acido nitrico ed etere del fenilazo-β-naftol. Non è da escludersi però che in determinate condizioni possa esistere questo composto ed altri di tale struttura, i quali potrebbero avere analogia di costituzione cogli altri idrati di ossiazocomposti già conosciuti. [1].

L'azione dell'acido nitrico sugli eteri dell'1-nitro-2-naftol, che permette di ottenere gli eteri dell'1-6-dinitro-2-naftol, dimostra poi come proceda l'azione dell'acido nitrico sull'etere metilico del fenilazo-β-naftol, precedentemente osservata [2]:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N=N-C_6H_5 \\ OCH_3 \end{matrix}\right. \xrightarrow{2HNO_3} C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N=\overset{H\ \ NO_3}{\overset{\diagdown\diagup}{N}}-C_6H_5 \\ OCH_3.HNO_3 \end{matrix}\right. \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} NO_2\ (1) \\ OCH_3\ (2) \end{matrix}\right. + C_6H_5\underset{\underset{N}{|||}}{N}-NO_3 + H_2O$$

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} NO_2\ (1) \\ OCH_3\ (2) \end{matrix}\right. + HNO_3 = C_{10}H_5\left\langle\begin{matrix} NO_2\ (1) \\ NO_2\ (6) \\ OCH_3\ (2) \end{matrix}\right. + H_2O$$

Dopo quanto è stato trovato sul comportamento dei nitrati degli eteri del fenilazo-β-naftolo, si può ammettere che questo formi coll'acido nitrico un nitrato instabilissimo corrispondente alla formola:

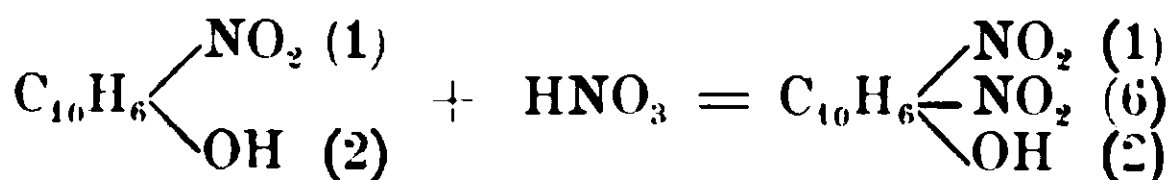
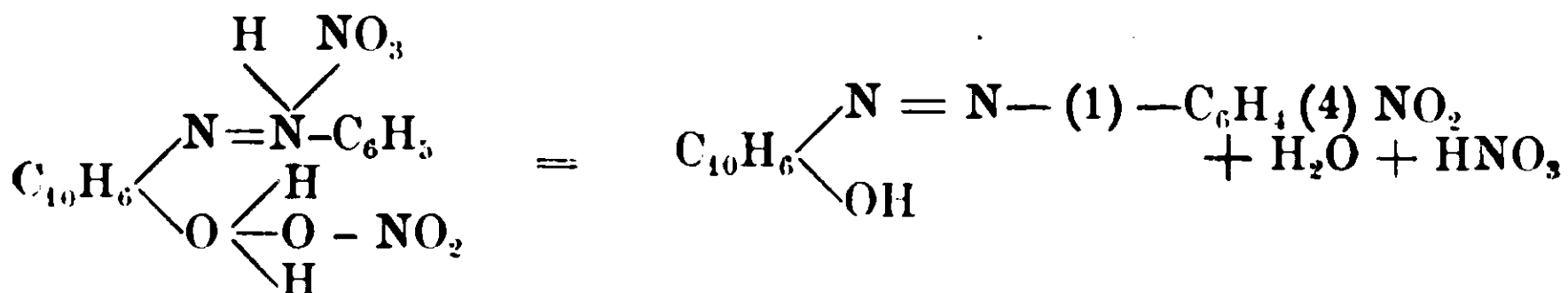
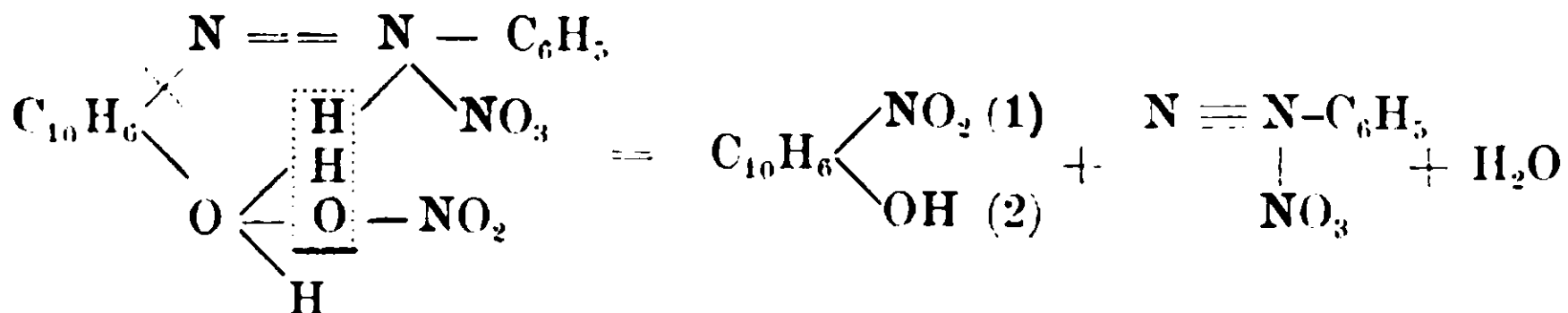
$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N=\underset{H\diagup\ \diagdown NO_3}{N}-C_6H_5 \\ O\left\langle\begin{matrix} H \\ H \\ NO_3 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

e che questo si decomponga secondo gli schemi seguenti

(1) I. T. Hewitt, B. *28* 799. (1895) — J. T. Hewitt e F. G. Pope, B. *30* 1624, (1897) — Farmer ed Hantzsch, B. *32*, 3089, (1899) — Hantzsch e Roberston. B. *43*. 106, (1910).

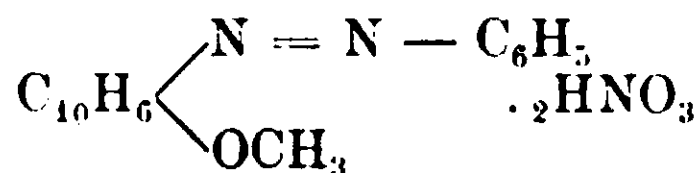
(2) Gazz. *42*. II. 117. (1912).

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N == N - C_6H_5 \\ \quad\ \ \ H \diagup \diagdown NO_3 \\ \diagdown \quad\ \ \ H \\ O \leftarrow O - NO_2 \\ \diagdown H\end{matrix} = C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup NO_2\ (1) \\ \diagdown OH\ (2)\end{matrix} + \begin{matrix}N = N\text{-}C_6H_5 \\ | \\ NO_3\end{matrix} + H_2O$$

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\begin{matrix}H \quad NO_3 \\ \diagdown\diagup\end{matrix} \\ \diagup N = N\text{-}C_6H_5 \\ \diagup H \\ \diagdown O \leftarrow O - NO_2 \\ \diagdown H\end{matrix} = C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N = N - (1) - C_6H_4\,(4)\,NO_2 \\ \qquad\qquad + H_2O + HNO_3 \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup NO_2\ (1) \\ \diagdown OH\ (2)\end{matrix} + HNO_3 = C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup NO_2\ (1) \\ - NO_2\ (6) \\ \diagdown OH\ (2)\end{matrix}$$

ottenendosi in definitiva nitrato di fenildiazonio, p-nitrofenilazo-β-naftol e 1-6-dinitro-2-naftol.

Nitrato dell'etere metilico del fenilazo-β-naftol

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N = N - C_6H_5 \\ \qquad\qquad .\,{}_2HNO_3 \\ \diagdown OCH_3\end{matrix}$$

Aggiungendo ad una soluzione eterea di etere metilico del fenilazo-β-naftol una soluzione di acido nitrico in etere (¹) si separa un composto, in forma di grandi aghi setacei di color rosso, con riflessi dorati, che costituisce il nitrato dell'etere metilico del fenilazo-β-naftol. Da soluzioni concentrate di etere metilico si ottiene sotto forma di croste cristalline, compatte di color verde cantaride. Il nitrato fonde a 67° e si decompone tumultuosamente con vivo sviluppo gassoso verso 69-70°.

I. gr. 0,3304 di sostanza fornirono gr. 0,6348 di anidride carbonica e gr. 0,1193 di acqua.

II. gr. 0,1539 di sostanza diedero cc. 19 di azoto (H_0 = 731,330 t = 14°), ossia gr. 0,021584.

III. gr. 0,2140 di sostanza diedero cc. 26,7 di azoto (H_0 = 730,469 t = 13°), ossia gr. 0,030479.

Cioè su cento parti :

(¹) Si ottiene facilmente questa soluzione versando il 20 °/₀ circa di acido nitrico (D = 1,48) in etere accuratamente raffreddato in ghiaccio.

	Trovato			Calc. per $C_{17}H_{14}N_2O.2HNO_3$
	I	II	III	
Carbonio	52,39	—	—	52,57
Idrogeno	4,01	—	—	3,60
Azoto	—	14,02	14,24	14,43

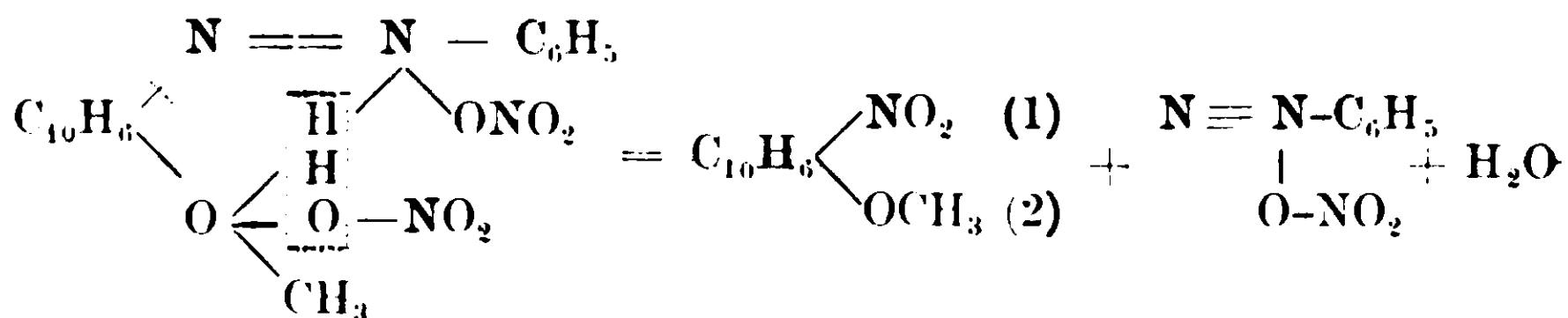
La determinazione del peso molecolare, che presentò parecchie difficoltà per la poca stabilità del composto e per la sua piccola solubilità nei diversi solventi, venne infine eseguita col metodo ebulliscopico, impiegando come solvente il cloroformio (K = 36,6) e diede i risultati seguenti ([1]):

Sostanza	Concentrazione	Innalzamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato	Calc. per $C_{17}H_{16}N_4O_7$
0,2781	0,2818	0,03	343	
0,6906	0,6998	0,07	365	388
1,0031	1.0165	0,10	372	

Il nitrato dell'etere metilico del fenilazoβnaftol è solubile con parziale decomposizione in alcool, si scioglie poco nell' etere e nel benzolo ed è insolubile nella ligroina: dal cloroformio, nel quale è relativamente abbastanza solubile a caldo, si separa cristallizzato in fogliette dorate. Trattato con acqua si scinde in etere metilico del fenilazoβnaftol, fusibile a 62° e in acido nitrico, che si può riscontrare facilmente colle note reazioni.

Il nitrato dell' etere metilico del fenilazoβnaftol reagisce con grande facilità secondo l'equazione seguente:

N == N — C_6H_5
$C_{10}H_6$ H ONO$_2$
H
O — O —NO$_2$
CH_3

$$= C_{10}H_6\begin{cases}NO_2 \ (1)\\ OCH_3 \ (2)\end{cases} + \begin{matrix}N \equiv N\text{-}C_6H_5\\ | \\ O\text{-}NO_2\end{matrix} + H_2O$$

Questa decomposizione venne notata talora già nella preparazione del nitrato, che spontaneamente così si scindeva, dimodochè si ottenevano, invece di esso, nitrato di fenildiazonio e etere metilico

([1]) Coll'ebollizione prolungata della sostanza per parecchie ore in soluzione cloroformica si è notata una decomposizione, che stiamo studiando; crediamo però di poter escludere che tale decomposiziune sia avvenuta durante la determinazione del peso molecolare.

del nitronaftol. Per questa causa abbiamo dovuto lamentare una violenta esplosione, mentre credevamo di studiare l'azione del calore sul nitrato dell'etere metilico, ed invece avevamo sottoposto al riscaldamento del nitrato di fenildiazonio ([1]).

Si vide più tardi che la causa di questa spontanea decomposizione era in gran parte da ricercarsi nella presenza di piccole quantità di fenilazoβnaftol nell'etere metilico impiegato per la preparazione del nitrato. Se si tratta infatti dell'etere metilico del fenilazoβnaftol sciolto in etere con soluzione eterea di acido nitrico, e si aggiunge qualche goccia di soluzione eterea di fenilazoβnaftol, concentrando quindi nel vuoto, si ha un nitrato che dopo poco tempo si decompone spontaneamente. Avviene probabilmente una reazione associata: poichè il nitrato del fenilazoβnaftol è molto meno stabile dei nitrati dei suoi eteri, incomincia a decomporsi, e la decomposizione così iniziata prosegue tosto anche per i nitrati degli eteri che si trovano in presenza.

Il nitrato di fenildiazonio, che abbiamo separato agevolmente dall'etere metilico del nitronaftol, valendoci della sua insolubilità in etere, copulato con β-naftol in soluzione alcalina, diede immediatamente del fenilazoβnaftol, fusibile, dopo una semplice cristallizzazione dall'alcool, a 132-133°.

gr. 0,1479 di sostanza diedero cc. 14.5 di azoto (Ho = 732,933 t = 16°), ossia gr, 0,016403. Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O$
Azoto	11,09	11,29

L'etere metilico deil'1-nitro-2-naftol, cristallizzato dall'alcool, fuse a 127-128°. secondo i dati di F. Francis ([2]),

Azione del calore sul nitrato dell'etere metilico — Ma dove si riesce più nettamente a mettere in evidenza la scissione soprascritta

([1]) Infatti lavando con etere il prodotto della decomposizione, rimaneva indisciolto un po' di nitrato dell'etere metilico del fenilazoβnaftol indecomposto, insieme al nitrato di fenildiazonio. mentre l'etere metilico dell'1-nitro-2 naftol veniva asportato. Questo prodotto per la presenza del nitrato di fenildiazonio, sottoposto a leggero riscaldamento, esplode violentemente mentre il nitrato dell'etere del fenilazoβnaftol si decompone col calore energicamente, ma senza detonazione.

([2]) B. *39*, 3802 (1906).

si è coll'azione del calore sul nitrato. Se si riscalda il nitrato dell'etere, esso fonde verso 67° e a temperatura di poco superiore si decompone violentemente con vivo sviluppo gassoso. Nel composto in fusione incomincia il processo di decomposizione, e questo si accelera rapidamente con sviluppo di energia termica, dimodochè si nota contemporanea decomposizione completa del nitrato di fenildiazonio, e dal prodotto della decomposizione violenta *(verpuffung)* non si riesce ad isolare traccia di sale di diazonio, ma soltanto l'etere metilico del nitronaftol. Ma se si ha cura di prendere pochissima sostanza finamente polverizzata (0,1-0,2) e di scaldare molto cautamente, raffreddando appena si ha inizio di fusione, e rinnovando qnindi il riscaldamento in modo da ottenere una nuova porzione di sostanza fusa, e ripetendo così questa fusione frazionata con successiva solidificazione (raffreddamento in ghiaccio) sino a che il nitrato si sia fuso totalmente o quasi, si riesce con non troppa difficoltà acquistando un po' di abilità pratica a scindere colla fusione completamente il nitrato, e in questo caso la massa fusa è costituita da una miscela di etere metilico dell'1-nitro-2 naftol e di nitrato di fenildiazonio.

Naturalmente non tutti i saggi riescono, e alcuni si decompongono violentemente. Mettendo da parte tutte le porzioni riuscite, si possono ottenere quantità rilevanti di etere del nitronaftol e di nitrato di fenildiazonio. Trattando infatti la sostanza fusa così ottenuta nelle diverse operazioni con etere anidro si scioglie l'etere metilico dell'1-nitro-2 naftol, mentre rimane indisciolto e si può agevolmente separare per filtrazione il nitrato di fenildiazonio : questo venne poi sciolto in alcool assoluto e riprecipitato con etere anidro. Si ottenne così sotto forma di fini aghi bianchi, leggermente giallognoli, insolubili in etere, facilmente solubili in alcool e in acqua, che esplodono violentemente per riscaldamento. La soluzione acquosa trattata con soluzione alcalina di β-naftol diede tosto del fenilazoβnaftol, fusibile a 132-133°, con β-naftilamina sciolta in alcool fornì della fenilazoβnaftilamina, che fuse a 102-103°. Da tutti questi caratteri venne identificato per un sale di fenildiazonio: inoltre la soluzione acquosa dà precipitato caratteristico di nitrato di nitron con soluzione di acetato di nitron e perciò il sale di diazonio deve quindi essere nitrato.

L'etere metilico dell'1-nitro-2 naftol, che cristallizzato dall'alcool forma prismetti gialli, fusibili a 127-128°, venne inoltre caratteriz-

coll'analisi e trasformandolo per riduzione con polvere di zinco e acido acetico in etere metilico dell'1-amido-2 naftol, fusibile a 53° e che presenta le note reazioni col cloruro ferrico e col bicromato potassico.

I, gr. 0,1524 di sostanza fornirono gr. 0,3638 di anidride carbonica e gr. 0,0679 di acqua.

II. gr. 0,1613 di sostanza diedero cc. 10,0 di azoto (H = 723,362 t = 18°), ossia gr. 0,011068. Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{11}H_9NO_3$
	I.	II.	
Carbonio	65,10	—	65,01
Idrogeno	4,95	—	4,43
Azoto	—	6,86	6,89

L'etere metilico dell'1–nitro-2 naftol trattato con eccesso di acido nitrico freddo (D = 1,40) con lieve riscaldamento a bagnomaria si trasforma nell'etere metilico dell'1–6-dinitro-2-naftol, che cristallizzato dall'alcool fonde a 157-158° ed è identico con quello ottenuto precedentemente ([1]) per azione dell'acido nitrico (1.40) sugli eteri metilici del fenilazoβnaftol e del p..anisilazoβnaftol.

Gr. 0,1238 di sostanza diedero cc. 12,0 di azoto (Ho = 738,209 t = 15°) ossia gr. 0,013725.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{11}H_8N_2O_5$
Azoto	11,08	11,29

Nitrato dell'etere etilico del fenilazoβnaftol $C_{10}H_6 \langle {N=N-C_6H_5 \atop OC_2H_5} \cdot 2HNO_3$

Se ad una soluzione di etere etilico del fenilazoβnaftol in etere si aggiunge una soluzione eterea di acido nitrico, e si concentra debolmente nel vuoto, si separa il nitrato dell'etere etilico in forma di aggregati di grandi tavole prismatiche quadrangolari di color verde cantaride per riflessione e rosso rubino per trasparenza, fusibili con decomposizione accompagnata da vivissimo svolgimento gassoso a 80-81°.

I. gr. 0,2388 di sostanza fornirono gr. 0,4722 di anidride carbonica e gr. 0,0961 di acqua.

([1]) G. 42, II, 117 (1912).

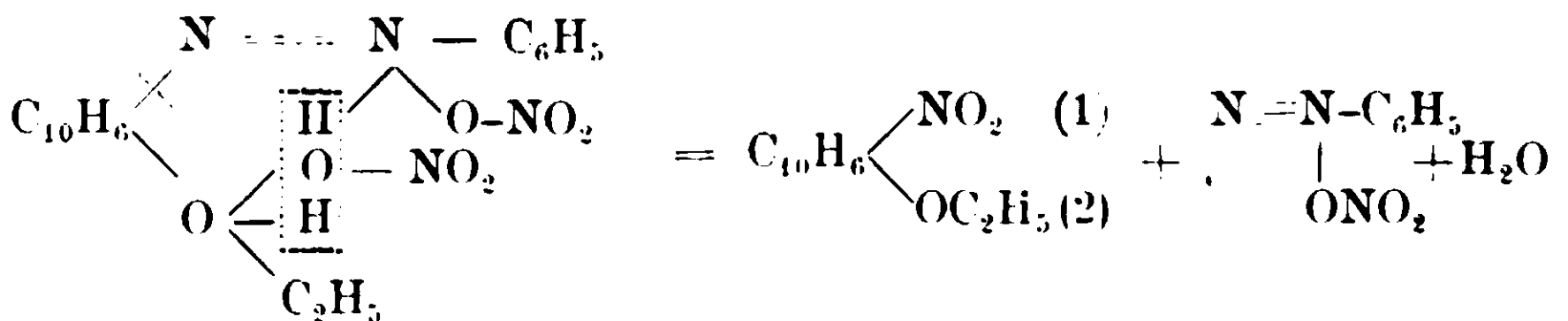
II. gr. 0,1194 di sostanza diedero cc. 15,0 di azoto ($H=733,051$ $t=17^0$), gr. 0,016899.

III. gr. 0,1738 di sostanza diedero cc. 21,0 di azoto ($H_0=739,164$ $t=15^0$), ossia gr. 0,024051. Cioè su cento parti :

	Trovato			Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O.2HNO_3$
	I.	II.	III.	
Carbonio	53,92	—	—	53,73
Idrogeno	4,47	—	—	4,47
Azoto	—	14,15	13,83	13,93

Il nitrato dell'etere etilico del fenilazoβnaftol è poco solubile in etere, più solubile in alcool con parziale dissociazione. solubile in cloroformio, dal quale solvente può cristallizzare in forma di minute fogliette di lucentezza metallica, quasi insolubile in benzolo e ligroina. Stabile per lungo tempo all'aria, coll'acqua il nitrato si idrolizza lentamente in etere etilico del fenilazoβnaftol e acido nitrico : deve perciò venir considerato come un vero sale dell'acido nitrico e dell'etere etilico del fenilazoβnaftol.

Il nitrato dell'etere etilico del fenilazo-βnaftol ha grande tendenza a dar luogo alla decomposizione indicata dallo schema :

$$\begin{array}{l} \quad\quad N \cdots\cdots N - C_6H_5 \\ C_{10}H_6 \quad\; \overline{H} \quad O\text{-}NO_2 \\ \quad\quad\quad\;\; O - NO_2 \\ \quad\; O - H \\ \quad\quad C_2H_5 \end{array} = C_{10}H_6 \begin{cases} NO_2 \;(1) \\ OC_2H_5 \;(2) \end{cases} + \begin{array}{c} N=N\text{-}C_6H_5 \\ | \\ ONO_2 \end{array} + H_2O$$

decomposizione che potè venir messa in evidenza nei tre casi seguenti :

1^0) Per azione del calore.

2) Per azione di piccole quantità di soluzione eterea di acido nitrico a pressione ridotta od anche, ma più lentamente, a pressione ordinaria, in presenza di traccie di fenilazo-βnaftol.

3^0) Lasciando a sè per lungo tempo il composto in recipiente chiuso.

Azione del calore sul nitrato dell'etere etilico — Se si riscaldano precisamente colle modalità descritte a proposito del nitrato dell'etere metilico, piccole quantità (0,1-0,2) di nitrato dell'etere etilico verso 80^0 sino a fusione, si nota che la massa fusa perde quasi completamente la lucentezza metallica propria del composto di partenza

ed esaminata si trova costituita da una mescolanza equimolecolare di etere etilico dell'1-nitro-2naftol e di nitrato di fenildiazonio. Trattando infatti la massa della reazione con etere anidro, si asporta facilmente l'etere etilico dell'1-nitro-2naftol $C_{10}H_6<{NO_2 (1) \atop OC_2H_5 (2)}$, che cristallizzato dall'alcool forma lunghi aghi, di color giallo-chiaro, fusibili a 104°-105° (1).

I. Gr. 0,1485 di sostanza fornirono gr. 0,3606 di anidride carbonica e gr. 0,0726 di acqua.

II. Gr. 0,1946 di sostanza diedero cc. 11,0 di azoto (H_0 = 739,686 t = 17°), ossia gr. 0,012506. Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{12}H_{11}NO_3$
	I	II	
Carbonio	66,22	—	66,35
Idrogeno	5,43	—	5,06
Azo	—	6,42	6,45

Il residuo insolubile in etere e di color bianco-giallastro solubilissimo in acqua, diede col β-naftol in soluzione alcalina immediatamente l'ossiazocomposto, che fuse a 132°, colla β-naftilamina in soluzione alcoolica l'amido-azocomposto, fusibile a 102°-103°.

Una porzione del residuo insolubile in etere, si sciolse in alcool assoluto e aggiungendo etere anidro si precipitò da questa soluzione il nitrato di fenildiazonio in aghetti bianchi, leggermente giallognoli, che venne riconosciuto sia alla proprietà di esplodere per r iscaldamento, sia al precipitato di nitrato di nitron, che si ottenne aggiungendo alla soluzione acquosa alcune goccie di soluzione di acetato di nitron al 10 %.

Altri casi di diazoscissione del nitrato dell'etere etilico — Questo composto è capace di scindersi fornendo nitrato di fenildiazonio anche quando venga trattato, specialmente in presenza di piccole quantità di fenilazoβ-naftol, con soluzione eterea di acido nitrico sotto

(1) Wittkampf (B *17*, 394 [1884]), che lo ottenne facendo agire l'acido nitrico (D = 1,43) sulla soluzione acetica dell'etere etilico del β-naftol diede come punto di fusione 103-104°, mentre F. Francis (B. *39*, 3802 [1906]) preparandolo per azione del nitrato di benzoile su una soluzione di etere etilico del β naftol in tetracloruro di carbonio, ne trovò il punto di fusione a 105°.

pressione ridotta: esaurendo il prodotto della reazione con etere anidro, si asportò facilmente il nitro-naftoletiletere, che cristallizzato dall'alcool, fuse a 104–105°.

Il nitrato di fenildiazonio insolubile in etere, si sciolse in acqua e venne quindi per copulazione con β-naftol, trasformato in fenilazoβ-naftol, fusibile 132–133°.

Il nitrato dell'etere etilico del fenilazo-βnaftol, che può venir conservato per parecchi giorni all'aria, senza che si noti idrolisi o decomposizione, tenuto per un tempo più lungo in boccia chiusa perde la lucentezza, trasformandosi in una massa amorfa, nerastra, che è costituita in massima parte da nitrato di fenildiazonio e da 1-nitro-2naftoletiletere, ma che contiene anche in piccola quantità del nitrofenilazo-β-naftol. Devono quindi avvenire spontaneamente le reazioni seguenti:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = N-C_6H_5 \\ \quad H \diagup \diagdown O-NO_2 \\ \quad O-NO_2 \\ O \left\langle\begin{array}{l} H \\ C_2H_5 \end{array}\right. \end{array}\right. = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} NO_2 \ (1) \\ OC_2H_5 \ (2) \end{array}\right. + \begin{array}{c} N \equiv N-C_6H_5 \\ | \\ NO_3 \end{array} + H_2O$$

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = N-C_6H_5 \\ H \diagup \diagdown NO_3 \\ O \left\langle\begin{array}{l} H \\ NO_3 \\ C_2H_5 \end{array}\right. \end{array}\right. = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = N-C_6H_4NO_2 \\ OH \end{array}\right. + C_2H_5NO_3 + H_2O$$

Benchè non si sia riscontrato il nitrato d'etile, data forse la piccola quantità di sostanza studiata, per spiegare la formazione di un nitrofenilazo-βnaftol dal nitrato, si deve ammettere che avvenga la decomposizione indicata dall'equazione soprascritta, decomposizione che sarebbe analoga a quella osservata coi cloridrati [1] e che appoggerebbe la formula di sali di ossonio e di ammonio per i nitrati.

Il nitrato di fenildiazonio copulato con β-naftol diede fenilazo-βnaftol, fusibile a 132-133°. L'etere etilico dell'1-nitro-2naftol, cristal lizzato dall'alcool, fuse a 104°–105°. Il nitro-fenilazo-βnaftol venne riconosciuto alle propietà ben note dei nitroossiazocomposti (insolubi-

[1] G. Charrier e G. Ferreri — Eterificazione di o-ossiazocomposti Nota II Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino Voi. **48**, **539** (1912 13) e G. 43, I, 543 (1918).

lità nell'alcool, punto di fusione elevato, etc.): cristallizzato dal toluene il composto incominciò a rammollirsi verso 220° e fuse tra 225° e 230°; all'analisi diede numeri corrispondenti alla formola

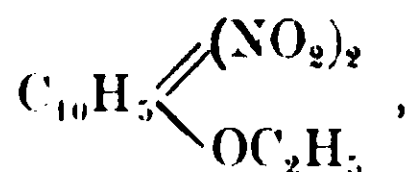
$$C_{10}H_6<^{N=N-C_6H_4NO_2}_{OH}$$

gr. 0,1534 di sostanza diedero cc. 19,6 di azoto (H_0 = 738,567 t = 17°), ossia gr. 0,022250. Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{11}N_3O_3$
Azoto	14,50	14,33

Probabilmente si tratta o di p-nitrofenilazo-βnaftol non perfettamente purificato o di una miscela di o- e p-nitrofenilazoβnaftol, dei quali il primo è fusibile a 210°, il secondo a 250-251°. Stiamo studiando questa decomposizione spontanea del nitrato dell'etere etilico del fenilazoβnaftol su quantità maggiori di sostanza.

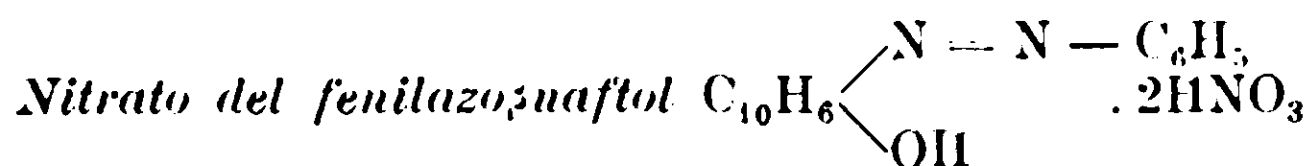
L'etere etilico dell'1-nitro-2 naftol trattato con acido nitrico (D = 1,40) a freddo e quindi riscaldato leggermente a bagnomaria si trasforma quantitativamente nell'etere etilico dell'1-6-di-nitro-2naftol

$$C_{10}H_5<^{(NO_2)_2}_{OC_2H_5},$$

che cristallizzato dall'alcool diluito fonde tra 137° e 140° (1).

Gr. 0,1504 di sostanza fornirono cc. 14,0 di azoto (H_0 = 738,567 t = 17°), ossia gr. 0,015893. Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{10}N_2O_5$
Azoto	10,56	10,68

Per azione della polvere di zinco sulla soluzione acetica dell'1-nitro-2naftoletiletere si ottenne facilmente l'1-amido-2naftoletiletere, che venne caratterizzato al punto di tusione 50-51° (2) e alla reazione caratteristica con cloruro ferrico.

Nitrato del fenilazoβnaftol $C_{10}H_6<^{N=N-C_6H_5}_{OH} \cdot 2HNO_3$

(1) Graebe o Drews (B. *17*, 1172 [1884]) trovarono per l'1-6-dinitro-2-naftoletiletere il punto di fusione 138°, Meldola e Morgan (Journ. of Chem. Soc. *55*, 608 [1889]) diedero 135-139° e Gaess (Journ. für prakt. Chem. [2] *43*, 29 [1891]) invece 144°.

(2) Gaess dà 51° (Journ. für prakt. Chem. [2] *43*, 27 [1891]).

Se si tratta una soluzione eterea di fenilazo-βnaftol con una soluzione eterea di acido nitrico e si concentra il liquido così ottenuto nel vuoto, sui bordi della capsula, in cui si fa l'evaporazione, si separa una sostanza in croste cristalline di color rosso-cupo a nero dotata di riflesso metallico, che è instabilissima, fuma all'aria ed è decomposta anche dall'etere in presenza di acido nitrico: infatti nel liquido durante l'evaporazione si separano cristalli di color giallo-ranciato di fenilazo-βnaftol.

La sostanza rosso-bruna a riflesso metallico verde che costituisce con tutta probabilità il nitrato del fenilazo-βnaftol $C_{16}H_{12}N_2O \cdot 2HNO_3$ viene istantaneamente e completamente decomposta dall'acqua in acido nitrico e fenilazo-βnaftol, fusibile a 133°.

Se si lasciano le croste cristalline a riflesso metallico per un certo tempo in essicatore ad acido solforico (ventiquattro ore), si nota che il colore passa dal bruno verde al rosso mattone: trattando con acqua si ottiene una soluzione di nitrato di fenildiazonio, e rimangono indisciolti del p-nitrofenilazo-βnaftol, che cristallizzato dal toluene fuse a 249-250° e deil'1-6-dinitro-2nattol, fusibile a 191-192°. Il nitrato di fenildiazonio trattato con β-naftol in soluzione alcalina fornì fenilazo-βnaftol, che cristallizzato dall'alcool fuse a 132-133°.

Benchè fossero note da molto tempo le proprietà basiche del fenilazo-βnaftol, avendo Liebermann [1] notato che questo corpo può addizionare due molecole di acido cloridrico, e ritenendo Meldola e Morgan [2] che nella soluzione nitrica di questo composto (e rispettivamente del suo etere etilico) fosse contenuto il nitrato, finora questi sali non si poterono ottenere allo stato puro, tali da poter essere direttamente analizzati, per la grande instabilità che presentano.

Torino — Istituto Chimico della R. Università — Aprile 1913.

(1) B. *16*, 2860-61, (1883).
(2) Journ. of Chem. Soc. *55*, 608 (1889).

Sulle combinazioni fra acido borico e mannite

Nota di F. AGENO ed ELENA VALLA

L'azione degli alcooli polivalenti sull'acido borico ed i suoi sali è da lungo tempo conosciuta ed è stata oggetto di numerose ricerche. Fu osservata dapprima da Biot (1) e poi da Bignon (2) il quale trovò che la mannite in presenza di borace fa ruotare fortemente a destra il piano della luce polarizzata. Klein (3) mise in rilievo come una soluzione di borace, che reagisce alcalina, acquisti con gli alcooli polivalenti reazione acida e sia capace di decomporre i carbonati. La reazione acida scompare per diluizione come anche per riscaldamento (4). La decomposizione dei carbonati e bicarbonati mediante tali soluzioni fu studiata da Jehn (5), che stabilì che il borace dà soluzioni acide solo con quegli alcooli o quelle aldeidi polivalent che contengono tanti ossidrili quanti sono gli atomi di carbonio. Secondo Lambert (6) solo gli alcooli polivalenti, che sono alcooli primari, possono dare con borace una soluzione acida capace di decomporre i carbonati. Senier e Lowe (7) e Bustan (8) si sono ancora occupati di tale reazione. Magnanini (9) ha ripreso in esame il problema studiando la conducibilità elettrolitica delle soluzioni di acido borico e mannite. Queste, al contrario di quelle dell'acido borico, sono buone conduttrici.

Dalle misure di Magnanini risulta che la conducibilità è approssimativamente proporzionale alla concentrazione della mannite e alla radice cubica della concentrazione dell'acido borico. Magnanini ne deduce che in una soluzione acquosa di mannite ed acido borico esiste una combinazione di tre molecole di acido borico per una di mannite, combinazione la quale è in parte dissociata: la sua quantità e la sua conducibilità sono a temperatura costante funzione della

(1) Compt. Rendus, 14, 49.
(2) Ib. 78, 148.
(3) Bull. Soc. Chim. 29, 195; ibidem 29, 357; Compt. Rendus. 99, 144; Ber. 17, 415.
(4) Donath e Mayrhofer, Zeit .f. anal. Chem. 20, 379.
(5) Arch. der Pharm. 225, 250; 226, 495.
(6) Compt. Rend. 108, 1016.
(7) Pharm. Jour. (3) 8, 819.
(8) Ibid. (3) 14, 41, e Amer. Jour. of. Pharm. 55, 447.
(9) Gazz. Chim. 20, 441 e 448: 21, II, 134.

concentrazione dei componenti. Siccome questi ultimi non conducono affatto, la conducibilità deve ascriversi completamente all'acido mannitoborico che si forma.

Herz [1] nota che la conclusione a cui giunge Magnanini non è giusta, giacchè dalle misure di conducibilità, secondo la legge dell'azione di massa, il rapporto mannite: acido borico dovrebbe essere uguale a $1 : \frac{1}{3}$ ossia 3:1 corrispondentemente ad una reazione: tre molecole di mannite + 1 molecola di acido borico = 1 molecola di ione complesso. Inoltre la conducibilità della soluzione dipende dalla concentrazione degli ioni che si formano e questa non può senz'altro esser posta uguale alla concentrazione totale del complesso, giacchè quest'ultimo potrebbe non essere completamente dissociato.

Kahlemberg e Schreiner [2] han cercato di determinare la natura dello ione complesso che si forma, studiando la depressione del punto di congelamento di soluzioni di borato sodico e mannite. Essi giungono alle seguenti conclusioni: dapprima 2 molecole di BO_2 si combinano con una di mannite e poi una di acido ad una di mannite dando origine ad un anione bivalente. Nel caso del metaborato sodico, secondo Kahlemberg e Schreiner, si possono formare, variando le concentrazioni, due sorta di anioni, l'uno contenente due atomi di boro per una molecola di mannite, l'altro due atomi di boro e due molecole di mannite.

Il metodo però non permette di determinare il complesso che si forma in una soluzione di acido borico e mannite. La depressione del punto di congelamento di una soluzione che contenga $\frac{1}{5}$ gr. mol. di H_3BO_3 e $\frac{1}{5}$ gr. mol. di mannite è di 0,723: facendo l'ipotesi che acido borico e mannite non si combinino affatto, la depressione sarebbe di 0,780. — La depressione sarebbe identica, se l'acido mannitoborico formatosi fosse completamente dissociato, giacchè per ogni molecola di H_3BO_3 si formerebbe un idrogenoione. Ma questo è a priori assai poco probabile poichè per la titolabilità del complesso formatosi non si richiede affatto che esso sia completamente dissociato ed inoltre Magnanini ha dimostrato che il complesso si scinde idroliticamente per diluizione. Già dalle misure di Müller [3] circa la

(1) Handbuch der Anorg. Chem., R. Abegg. vol. III pag. 36.
(2) Zeit. f. phys. Chem., 20, pag. 547.
(3) Abegg's Handbuch der anorg. Chem., vol. III, pag. 37.

solubilità dell'acido borico nelle soluzioni di mannite si può dedurre che la combinazione fra acido borico e mannite non è completa: e le condizioni in cui ci si deve porre per titolare l'acido borico in presenza di mannite indicano chiaramente che la dissociazione elettrolitica è poco avanzata.

Ci parve quindi interessante il tentativo di determinare i rapporti secondo i quali avviene la combinazione, la costante di equilibrio fra il complesso e i suoi componenti, e l'energia dell'acido formatosi, tanto più che esaminando il comportamento diverso delle soluzioni di borato sodico e metaborato e mannite, studiate da Kahlemberg e Schreiner, e quello delle soluzioni di acido borico e mannite, è plausibile il dubbio che non si formino in ambedue i casi gli stessi complessi, e in particolare che non esistano, nelle soluzioni di acido borico e mannite, anioni bivalenti.

Il rapporto secondo il quale avviene la combinazione fra mannite e acido borico e la relativa costante di equilibrio si possono dedurre, almeno approssimativamente, dalle misure di solubilità di acido borico in soluzioni acquose di mannite a concentrazione variabile, unite alle misure di solubilità di mannite in soluzione acquosa di acido borico di concentrazione variabile.

Se la formula del complesso è $(H_3BO_3)_m (C_6H_{14}O_6)_n$, in soluzione deve esistere il rapporto di equilibrio espresso dalla formula

$$\left|H_3BO_3\right|^m \cdot \left|C_6H_{14}O_6\right|^n = k \left|[H_3BO_3]_m \cdot [C_6H_{14}O_6]_n\right|$$

in cui k è la costante di dissociazione.

Supponiamo che il corpo di fondo sia l'acido borico e indichiamo con a la solubilità dell'acido borico nella soluzione di mannite di concentrazione b, con d la solubilità dell'acido borico nell'acqua pura: ($d = 0{,}887$ gr. mol. $^0/_{00}$). Si può ammettere con buona approssimazione che l'aumento di solubilità dell'acido borico sia dovuto esclusivamente alla formazione del complesso indissociato, trascurando cioè la dissociazione elettrolitica (che del resto fu trovata piccola).

Si ha quindi:

$$\left[(H_3BO_3)_m (C_6H_{14}O_6)_n\right] = \frac{a-d}{m} \quad ; [H_3BO_3] = d$$

$$[C_6H_{14}O_6] = b - n\frac{a-d}{m},$$

e sostituendo nella formula di equilibrio:

$$d^m \left\{ b - n \frac{a-d}{m} \right\}^n = k \frac{a-d}{m}$$

od anche

$$\frac{\left(b - \frac{n}{m}(a-d) \right)}{(a-d)} = \frac{k}{md^m} = k_1$$

essendo m e d^m due costanti.

Nel caso che il corpo di fondo sia la mannite, con considerazioni del tutto analoghe alle precedenti si giunge alla formula:

$$\frac{\left\{ a - \frac{m}{n}(b-c) \right\}^m}{b-c} = \frac{k}{nc^n} = k_2 .$$

dove c indica la solubilità della mannite nell'acqua pura ($c = 1,075$ gr. mol. per $^0/_{00}$).

Realmente si dovrebbe tener presente che in soluzione sussiste un altro equilibrio fra il complesso e i suoi ioni.

$$\frac{[H']^p [A]^q}{D} = k_3 \quad \text{ed inoltre} \quad |H'| . |BO'_2| = k_4 [HBO_2]$$

in cui A indica la concentrazione dell'anione, D quella del complesso indissociato; però la misura della concentrazione degli idrogenoioni, misura di cui parleremo in seguito, ha messo in evidenza che tale dissociazione non oltrepassa nell'ambito delle concentrazioni adoperate il 3 $^0/_0$, e quindi si può in prima approssimazione non tenerne conto.

La solubilità dell'acido borico in presenza di mannite fu determinata preparando soluzioni di titolo noto di quest'ultima e titolando poi l'acido borico con barite e fenolftaleina. La determinazione della solubilità della mannite presentò maggiori difficoltà, per la grande solubilità della mannite stessa, la lentezza con cui si stabilisce l'equilibrio in soluzione, e sopratutto per il metodo analitico di determinazione. Dopo molti tentativi si adottò come più sicura e rapida la determinazione del carbonio per via umida mediante ossidazione con acido cromico e acido solforico concentrato [1]. La titolazione della

[1] Messinger B., 21, 2910.

mannite fu pure tentata con misure polarimetriche di cui parleremo in seguito.

Nelle due tabelle a pagina seguente riportiamo i risultati ottenuti dalle misure di solubilità. La prima si riferisce alla solubilità dell'acido borico in mannite, la seconda a quella della mannite in acido borico.

Il calcolo della costante di equilibrio è stato fatto ponendo il rapporto $\frac{n}{m} = 1, 2, 3, \frac{1}{2}$ ecc. prendendo per m ed n, naturalmente, dei numeri interi: $n = 1, 2, 3$ ecc. $m = 1, 2, 3$ ecc.

Dai dati della solubilità si deduce quindi che, nell'ambito delle concentrazioni adoperate, la combinazione avviene molecola a molecola. Nella prima serie si nota però che le costanti diminuiscono col diminuire della concentrazione della mannite, e nella seconda che esse diminuiscono col crescere della concentrazione di acido borico, il che sta a indicare che tende a stabilirsi in questi casi un equilibrio diverso.

Facendo la media dei resultati ottenuti si può ammettere

$$k_1 = 1{,}655 \text{ e quindi } k = k_1 \times 1{,}075 = 1{,}779$$
$$k_2 = 1{,}754 \qquad k = k_2 \times 0{,}887 = 1{,}566.$$

Si hanno quindi per k due valori sufficientemente vicini e si può porre $k = 1{,}67$.

La presenza di mannite o di altri alcooli polivalenti esalta enormemente la funzione acida dell'acido borico. Per le soluzioni di acido borico puro la conducibilità elettrolitica a 18° è stata determinata per concentrazioni piuttosto rilevanti da Bock [1]. Walker [2] per soluzioni più diluite (v da 11,1 a 44,4) trova il grado di dissociazione compreso fra $1{,}37 \times 10^{-5}$ e $2{,}72 \times 10^{-5}$, e una costante di dissociazione a 18° uguale a $1{,}7 \times 10^{-9}$ in media.

Hantzsch e Barth [3] danno come costante di dissociazione a 25° $2{,}3 \times 10^{-9}$. L'acido borico quindi va compreso fra gli acidi debolissimi, fra H_2S e HCN.

(1) Kohlrausch e Holborn. Leitv. der Elekt.
(2) Zeit. für phys. Chem. 32. 137. 1900.
(3) B. 35, 216.

TABELLA I.

Solubilità dell'acido borico in soluzioni di mannite.

Determinazione di n.

$C_6H_{14}O_6$ mol. °/₀₀	H_3BO_3 mol. °/₀₀	$\frac{n}{m}=1$. $m=1$ $n=1$ k_1	$\frac{n}{m}=1$. $m=2$ $n=2$	$\frac{n}{m}=2$ $m=1$ $n=2$	$\frac{n}{m}=\frac{1}{2}$. $m=2$ $n=1$
0	0.887	—	—	—	—
0.1	0.951	0.5625	0.0202	—	1.062
0.3	1.015	1.341	0.231	—	1.844
0.4	1,039	1.632	0.404	0.25	2.131
0.5	1.071	1.717	0.543	0,095	2.217
0.6	1.102	1.790	0.689	0.107	2.290
0.7	1.142	1.745	0.777	0.160	2.247
0.8	1.173	1.797	0.924	0.182	2.297
1.043	1.244	1.920	1.317	0.303	2.423
1.409	1.404	1.723	—	0.270	2.226
1.781	1.521	1.801	—	0.208	2.309

TABELLA II.

Solubilità della mannite in soluzioni di acido borico.

Determinazione di m.

H_3BO_3 mol. in 1 litro	$C_6H_{14}O_6$ mol. in 1 litro	$n=1$ $m=1$ k_2	$n=2$ $m=2$	$n=2$ $m=1$	$n=4$ $m=2$	$n=1$ $m=2$
0.	1.075	—	—	—	—	—
0.2646	1.1424	2.911	0.571	3.41	0.78	0.25
0.463	1.259	1.526	0.423	2.02	0.75	0.05
0.559	1.265	1.933	0.712	2.43	1.13	0.16
0.794	1.354	1,846	0.951	2.35	1.54	0.29
0.927	1.409	1.776	1.077	2.27	1.74	0.20
1.243	1.536	1.696	1.327	2.20	2.22	0.22
1.521	1.781	1.154	0.940	1.65	1.93	0.017

In presenza di mannite (1 mol. + 1 mol. in 1 litro) la conducibilità specifica diviene dell'ordine di quella dell'acido acetico.

Una conoscenza più esatta dei rapporti fra l'acidità del complesso e le concentrazioni dei componenti, si poteva sperare dalla determinazione diretta degli idrogenoioni in presenza di quantità variabili sia di mannite, sia di acido borico. Come metodo più semplice e più rapido e che offre maggiore esattezza trattandosi di piccole concentrazioni, scegliemmo la decomposizione dell'etere diazoacetico, la quale avviene cataliticamente in presenza di idrogenoioni [1].

Nella terza colonna della tabella seguente sono riportate le concentrazioni in idrogenoioni trovate. Il grado di dissociazione può calcolarsi sia in funzione della concentrazione totale in acido borico, sia in funzione della concentrazione del complesso. Nella sesta colonna con X_I viene indicato il grado di dissociazione in funzione

$C_6H_{14}O_6 = \gamma_I$	$H_3BO_3 = \gamma_{II}$	Concentrazione H	Concentrazione del complesso γ_{III}	Grado di dissociazione X	Grado di dissociazione X_I	$X^2\gamma_{III} 10^{-5}$
0.8	1.173	0.00415	0.279	0.0149	0.00354	6.176
0.7	1.142	0.00400	0.245	0.0163	0.00350	6.531
0.7	0.7	0.00367	0.169	0.0217	0.00524	7.96
0.7	0.35	0.00281	0.094	0.0300	0.00803	8.445
0.6	1.103	0.00337	0.209	0.0161	0.00305	5.434
0.5	1.071	0.00262	0.174	0.0151	0.00245	3.945
0.4	1.039	0.00227	0.140	0.0162	0.00218	3.681
0.35	0.35	0.00145	0.053	0.0274	0.00414	3.967
0.35	0.175	0.00103	0.028	0.0368	0.00588	3.789
0.3	1.016	0.00153	0.106	0.0144	0.00151	2.208
0.3	0.924	0.00166	0.099	0.0168	0.0018	2.784
0.2	0.35	0.00086	0.032	0.0269	0.00246	2.311
0.175	0.175	0.00054	0.0155	0.0348	0.00309	1.882
0.1	0.960	0.00060	0.0355	0.0169	0.000625	1.014
0.1	0.175	0.00031	0.0009	0.0344	0.00177	1.068
0.0875	0.0875	0.00015	0.0004	0.0375	0.00171	0.562

della concentrazione totale in acido borico: esso non supera mai l'uno per cento. La dissociazione propria dell'acido borico è però piccolissima e la presenza di idrogenoioni dipende quasi esclusivamente dalla concentrazione del complesso formatosi fra acido borico e mannite. Il valore di tale concentrazione si può calcolare con suf-

(1) Fränkel, Zeit. f. phys. Chem. 60, 202; Bredig, Zeit. f. Elekt. 11. 525.

ficiente approssimazione nel caso nostro dalla costante di dissociazione del complesso: ponendola in media uguale a 1,67, e indicando con η e η_1 rispettivamente le concentrazioni totali di mannite e acido borico, con η_{11} quella del complesso, dall'equazione

$$\frac{(\eta-\eta_{11})(\eta_1-\eta_{11})}{\eta_{11}} = 1,67 \text{ si ha}$$

$$\eta_{11} = \frac{\eta + \eta_1 + 1,67 - \sqrt{(\eta + \eta_1 + 1,67)^2 - 4\,\eta\eta_1}}{2}$$

I valori così ottenuti sono riportati nella quarta colonna, e nella quinta con X viene indicato il grado di dissociazione elettrolitica $\frac{|H'|}{\eta_{11}}$ del complesso. Esso non supera mai il quattro per cento.

La legge dell'azione di massa applicata alla dissociazione del complesso dà

$$\frac{x^2}{(1-x)v} = \text{costante}.$$

Essendo x assai piccolo si può porre $1 - x = 1$, e poichè

$$v = \frac{1}{\eta_{11}} \quad \text{si ha} \quad x^2\eta_{11} = K .$$

I valori di $x^2\eta_{11}$ sono riportati nell'ultima colonna.

Se paragoniamo i valori così ottenuti con la costante di dissociazione dell'acido borico puro eguale a 25° a 23×10^{-9} si rileva subito l'enorme influenza esercitata dalla mannite.

Dai valori di x si scorge che la dissociazione va aumentando con la diluizione. Si ha infatti:

Concentraz. mannite	Concentraz. H_3BO_3	x
{ 0,7	0,7	0,0217
{ 0,7	0,35	0,0300
{ 0,35	0,35	0,0274
{ 0,35	0,175	0,0368
0,175	0,175	0,0348

D'altra parte nei valori $x^2\eta_{11}$ è ben visibile una doppia influenza in senso opposto della concentrazione della mannite e di quella dell'acido borico. Infatti il valore della costante è all'incirca proporzionale alla concentrazione della mannite:

Con $C_6H_{14}O_6\eta$	Con H_3BO_3	$x^2\eta_{11}$	$\frac{x^2\eta_{11} \times 10^5}{\eta}$
0,7	0,7	$7,96 \times 10^{-5}$	11,37
0,7	0,35	$8,44 \times 10^{-5}$	12,06
0,35	0,35	$3,96 \times 10^{-5}$	11,34
0,2	0,35	$2,31 \times 10^{-5}$	11,55
0,35	0,175	$3,79 \times 10^{-5}$	10,83
0,175	0,175	$1,88 \times 10^{-5}$	10,75
0,1	0,175	$1,07 \times 10^{-5}$	10,68

Per concentrazioni uguali in mannite il valore della costante diminuisce invece col crescere della concentrazione dell'acido borico, senza che vi si possa scorgere alcuna proporzionalità.

Magnanini ([1]), dalla diminuzione della conducibilità elettrolitica col crescere della temperatura, ha dedotto che la combinazione dell'acido borico colla mannite deve avvenire con svolgimento di calore, e quindi col crescere della temperatura diminuisce la quantità di complesso formatosi. La stessa conclusione si può trarre dal fatto già da lungo osservato che una soluzione di borato e mannite per riscaldamento perde la reazione acida.

Una conoscenza più esatta si ha dalla variazione di solubilità dall'acido borico in soluzione di mannite col variare della temperatura giacchè si può in tal modo determinare la variazione della costante di dissociazione del complesso.

Nella tabella seguente sono riportate le solubilità dell'acido borico a 30°:

Conc. $C_6H_{14}O_6$	Conc. H_3BO_3	Costante di dissoc.
0,7	1,258	2,06
0,6	1,218	2,14
0,5	1,193	2,03
0,4	1,157	2,08
0,3	1,118	2,28
0,2	1,086	2,33
0,1	1,056	2,28
0	1,025	media 2,17

([1]) Gazz. chim. 21, II, 141.

Nella terza colonna è riportata la costante di dissociazione. Essa ha un valore superiore a quello corrispondente alla temperatura di 25°, il che sta a indicare che l'equilibrio si sposta col crescere della temperatura a favore dei prodotti di dissociazione del complesso.

Le costanti di stabilità del complesso sono date dai valori inversi delle costanti di dissociazione. La loro conoscenza permette di determinare il segno e il valore della tonalità termica nella formazione di una molecola del complesso dai suoi componenti.

Si ha infatti che

$$\log.\ \mathrm{nat.}\ \frac{k_2}{k_1} = \frac{Q(T_1 - T_2)}{RT_1T_2}\ .$$

Nel caso nostro

$$k_{25} = 0{,}598 \qquad T_1 = 298$$
$$k_{30} = 0{,}460 \qquad T_2 = 303\ ,$$

e si ha

$$Q = -\frac{1{,}98 \times 298 \times 303}{5} \log.\ \mathrm{nat.} \frac{0{,}460}{0{,}598} = 9389\ \mathrm{cal.}$$

La formazione del complesso è accompagnata da uno sviluppo di 9389 calorie.

Riassumendo, nelle condizioni da noi studiate, la combinazione fra acido borico e mannite avviene molecola a molecola. Il complesso che si origina presenta una costante di dissociazione elettrolitica proporzionale, entro un certo ambito, alla concentrazione della mannite, e che permette di paragonare l'acido mannitoborico all'acido acetico e ai suoi omologhi. La formazione del complesso è accompagnata da sviluppo di calore e l'equilibrio si sposta colla temperatura a vantaggio dei componenti.

La mannite in presenza di borato sodico fa ruotare fortemente a destra il piano della luce polarizzata; si cercò di stabilire una relazione fra le concentrazioni di borato e mannite e l'angolo di rotazione affine di potere mediante misure polarimetriche determinare la concentrazione di mannite in soluzione. I resultati delle nostre misure sono raccolti nella tabella seguente:

Misure polarimetriche di miscele di metaborato sodico e mannite.

Borato mol. in 1 litro	Mannito mol. in 1 litro	Angolo di rotazione α e = 20 cm.		Mannite / α = k_1	
4.34	0.1592	2°.30′ =	150′	1.06 ×	10-3
3.255	0.3184	1°.45′	285′	1.12	10-3
3.255	0.1592	2°.10′	130′	1 22	10-3
2.17	0.4685	6°.45′	405′	1.16	10-3
2.17	0.3184	4°.25′	265′	1.20	10-3
2.17	0.1592	2°.4′	124′	1 28	10-3
2.17	0.0796	1°.10′	70′	1.14	10-3
1.627	0.1592	2°.3′	123′	1.20	10-3
1.085	0.3184	3°.50′	230′	1.38	10-3
1.085	0.2342	2° 54′	174′	1.35	10-3
1.085	0.1592	2° 4′	124′	1.28	10-3
1.085	0.0796	0°.50′	50′	1.59	10-3
0.5425	0.1592	2°.0′	120′	1.33	10-3
0.5425	0 7164	3° 52′	232′	3 09	10-3
0.8137	0.9909	6°.35′	395′	2 51	10-3
0.4068	0.4954	3°.15′	195′	2.51	10-3
0.4068	0.9950	2°.45	165′	6.03	10-3

Si rende subito manifesta l'azione della mannite: l'angolo di rotazione aumenta per concentrazione costante di metaborato coll'aumentare della concentrazione della mannite; si ha anzi all'incirca proporzionalità fra la concentrazione di quest'ultima e l'angolo di rotazione osservato. Solo a forti concentrazioni di mannite il rapporto varia molto, aumentando, mentre accenna a diminuire per forti concentrazioni di borato, senza che si scorga chiaramente l'influenza di quest'ultimo sul valore dell'angolo di rotazione.

Per calcolare la concentrazione della mannite in presenza di acido borico bastava trasformar quest'ultimo in metaborato ed aumentarne la concentrazione in modo noto.

Nella tabella seguente riportiamo alcune misuro di confronto da noi eseguite. La prima colonna dà la concentrazione in metaborato, α l'angolo di rotazione, la terza la concentrazione in mannite calcolata da α mediante il rapporto k della tabella precedente, l'ultima la concentrazione reale della mannite.

Borato mol. in 1 litro	α in minuti primi	Mannite calc. mol. in 1 litro	Mannite trovata mol. in 1 litro
1.085	290′	1.015	1.09
1.085	295′	1.03	1.11
1.007	175′	1.22	1.13
1.085	337′	1.18	1.13
2.17	202′	1.11	1.14
1.085	339′	1.18	1.14
1.085	305′	1.07	1.17
1.085	312′	1.09	1.19
2.17	232′	1.39	1.21
1.085	352′	1.23	1.21
2.17	320′	1.32	1.26
1.085	356′	1.25	1.26
1.085	378′	1.32	1.34

Come si vede l'errore non supera mai il 10 %; ma il metodo fu abbandonato perchè troppo grossolano per le nostre ricerche. Meritava però di essere posta in evidenza la correlazione fra angolo di rotazione e concentrazione in mannite, correlazione analoga a quella da noi trovata per la dissociazione elettrolitica.

Le conclusioni che si possono trarre dal presente lavoro sono le seguenti:

1°. La combinazione fra acido borico e mannite avviene molecola a molecola come risulta dalle nostre misure di solubilità. La costante di stabilità a 25° è uguale a 0,598.

2° È stata determinata la concentrazione degli idrogenojoni nelle soluzioni di acido mannito-borico così originatosi e la costante di dissociazione è dell'ordine di grandezza di quelle degli acidi organici monobasici e proporzionale alla concentrazione della mannite.

3°. La costante di stabilità diminuisce col crescere della temperatura.

4°. L'angolo di rotazione delle soluzioni di metaborato sodico e mannite è proporzionale alla concentrazione della mannite.

Pisa — Istituto di Chimica generale della R. Università.

Su alcuni derivati azoici della fenolftaleina e sulla costituzione dei suoi sali.

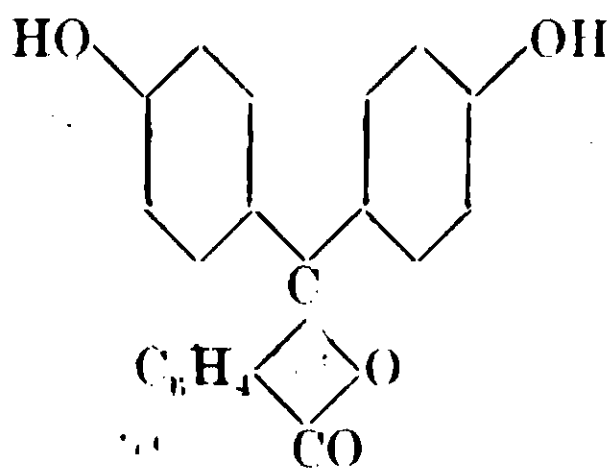
Nota II di BERNARDO ODDO sulle ftaleine.

In un lavoro precedente [1], trattando della costituzione della fenolftaleina, ho fatto notare che la formola bifenolica data da Baeyer fino dal 1880 [2] per la molecola libera:

HO OH

C

C_6H_4 O

CO

non spiega l'andamento di tutte le reazioni che dovrebbero dimostrare la presenza dei due ossidrili fenolici.

Infatti la fenolftaleina fornisce, è vero, derivati biacetilici, dibenzoilici, eteri bisostituiti ed il prodotto di sostituzione di due ossidrili con cloro, composti tutti che la fanno ritenere della formola difenolica su riportata; per altre reazioni invece non può dirsi altrettanto.

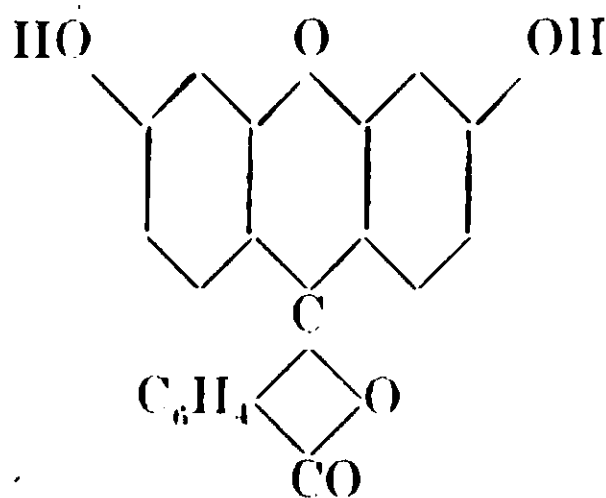
Queste si differenziano essenzialmente dalle prime per il mezzo blando nel quale si svolgono, o dovrebbero svolgersi se fossero presenti i due ossidrili fenolici, in contrasto a quanto era stato fatto per le reazioni precedenti, essendosi operato per esse a temperatura più o meno elevata, e per alcune anche in ambiente alcalino.

Rimandando per la trattazione completa al mio lavoro citato avanti, ricorderò, tra i fatti principali, il comportamento anomale della fenolftaleina rispetto all'ioduro di magnesio etile, non essendosi avuto sviluppo alcuno di etano, come era da aspettarsi secondo quella formola; mentre sia il sale monopotassico della fenolftaleina, che sono riuscito a preparare: $C_{20}H_{13}O_2(OH)(OK)$, che la fluoresceina, a cui si attribuisce pure per la molecola libera la formola bifenolica:

HO O OH

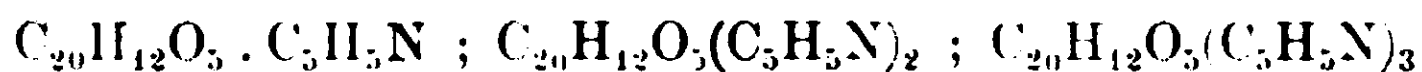
C

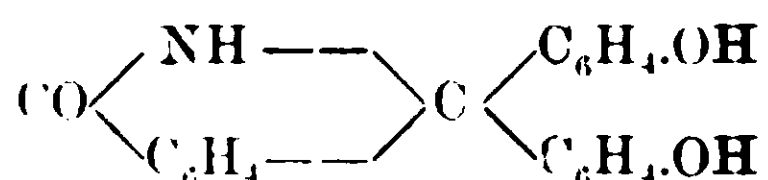
C_6H_4 O

CO

(1) In collabor. con E. Vassallo, Gazz. Chim. ital., 42, II, 204 (1912).
(2) Liebig's Annalen. CCLXII, 68 (1880).

si comportano in modo normale, cioè il primo sviluppa per ogni molecola semplice una molecola di idrocarburo, e la seconda due.

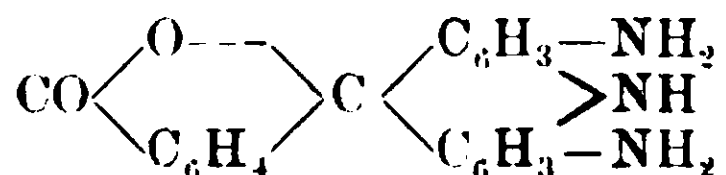
Misi in rilievo allora pure il diverso modo di comportarsi della ftaleina del fenolo con quella della resorcina rispetto all'azione dell'ammoniaca e di differenti basi organiche, come l'anilina, la toluidina, la dimetilanilina e la piridina. Con nessuna di queste basi la fenolftaleina fornisce sali; mentre invece la fluoresceina in condizioni analoghe, dà un sale d'ammonio $C_{20}H_{11}O_5NH_4.C_2H_5.OH$ e con la piridina si combina facilmente e in rapporti diversi, fornendo prodotti ben cristallizzati, colorati in giallo, dei quali ho isolato ed analizzato i seguenti:

$$C_{20}H_{12}O_5 . C_5H_5N \;;\; C_{20}H_{12}O_5(C_5H_5N)_2 \;;\; C_{20}H_{12}O_5(C_5H_5N)_3$$

Inoltre la fenolftaleina per azione dell'ammoniaca ad elevata temperatura e pressione non conduce ad un derivato diamidato, come era da aspettarsi da una sostituzione di $-NH_2$ ai supposti ossidrili fenolici, ma dà la monoimide, gia conosciuta, alla quale si era assegnata la formola:

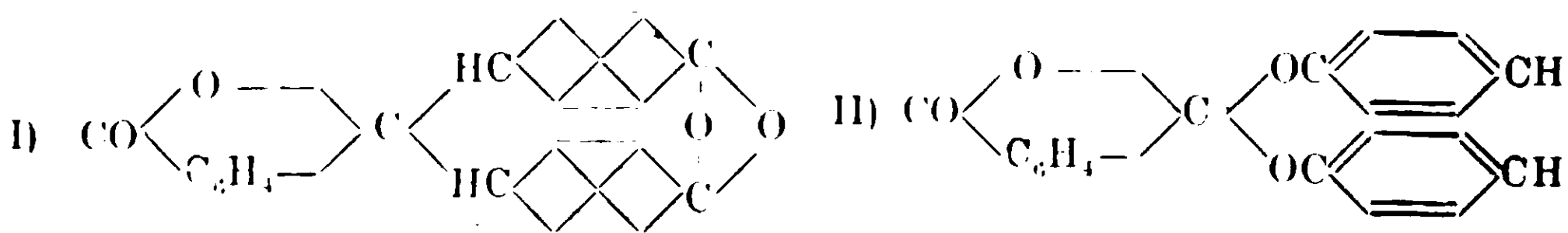
$$CO\left\langle\begin{array}{l} NH \text{———} \\ C_6H_4 \text{———} \end{array}\right\rangle C \left\langle\begin{array}{l} C_6H_4.OH \\ C_6H_4.OH \end{array}\right.$$

ritenendola cioè formata per sostituzione dell'ossigeno anidridico con un gruppo $= NH$ (1).

Ricercando però in essa il numero degli idrogeni attivi, trovai che non ne mostra che uno solo; similmente uno ne presenta, come era da prevedersi, il suo biacetilderivato e nessuno il composto triacetilico.

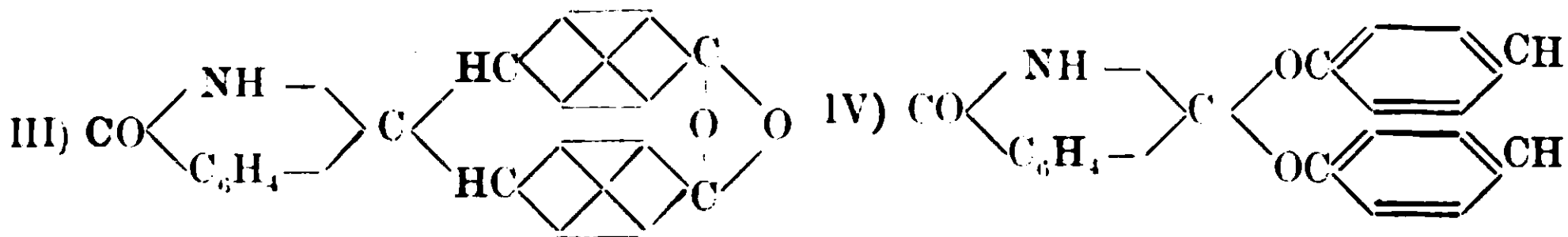
La fluoresceina al contrario, in condizioni analoghe, conduce ad un imide diamidata alla quale viene attribuita la costituzione:

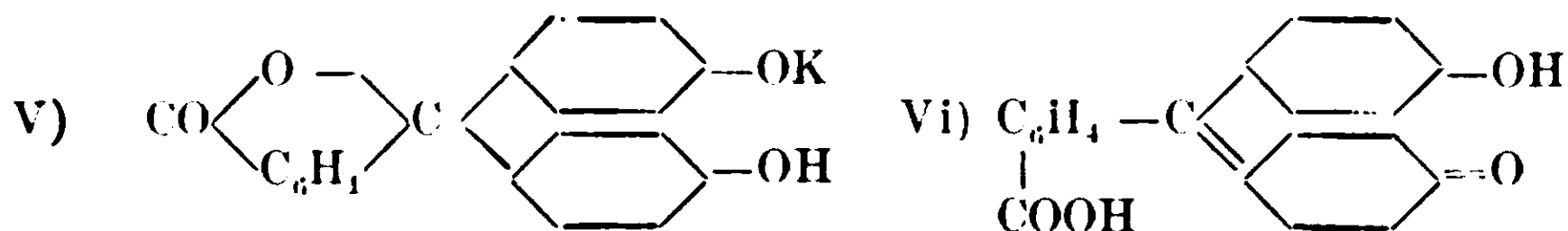
$$CO\left\langle\begin{array}{l} O \text{———} \\ C_6H_4 \end{array}\right\rangle C \left\langle\begin{array}{l} C_6H_3-NH_2 \\ \quad\;\; >NH \\ C_6H_3-NH_2 \end{array}\right.$$

Feci notare inoltre il comportamento crioscopico sensibilmente diverso da quello dei comuni prodotti fenolici che la fenolftaleina presenta rispetto a differenti solventi (fenolo ordinario, anilina, veratrolo e dimetilanilina).

Per questi fatti ho proposto per la fenolftaleina libera una delle due formole:

$$\text{I)}\quad CO\left\langle\begin{array}{l} O \text{———} \\ C_6H_4 \text{—} \end{array}\right\rangle C \left\langle\begin{array}{l} HC\langle\;\rangle C\diagdown \\ \qquad\qquad\; O \quad O \\ HC\langle\;\rangle C\diagup \end{array}\right. \qquad \text{II)}\quad CO\left\langle\begin{array}{l} O \text{———} \\ C_6H_4 \text{—} \end{array}\right\rangle C \left\langle\begin{array}{l} OC\langle\;\rangle CH \\ OC\langle\;\rangle CH \end{array}\right.$$

(1) G. Errera e G. Gasparini. Gazz. chim. ital., 24, I, 70 (1894).

con ossigeni cioè eterei, nei quali risiederebbe la tendenza a passare, per azione degli alcali e di altri agenti, allo stato di ossigeno ossidrilico; e le due formole analoghe seguenti per la sua imide:

$$\text{III)}\ CO\left\langle\begin{matrix} NH- \\ C_6H_4- \end{matrix}\right\rangle C \left\langle\begin{matrix} HC \cdots C \\ \quad O \quad O \\ HC \cdots C \end{matrix}\right. \qquad \text{IV)}\ CO\left\langle\begin{matrix} NH- \\ C_6H_4- \end{matrix}\right\rangle C \left\langle\begin{matrix} OC \cdots CH \\ OC \cdots CH \end{matrix}\right.$$

Per il sale monopotassico invece, che mostra, come ho detto, ancora un idrogeno attivo, cioè un ossidrile, deve ammettersi la formola lattofenolica (V) o la carbossichinonica (VI):

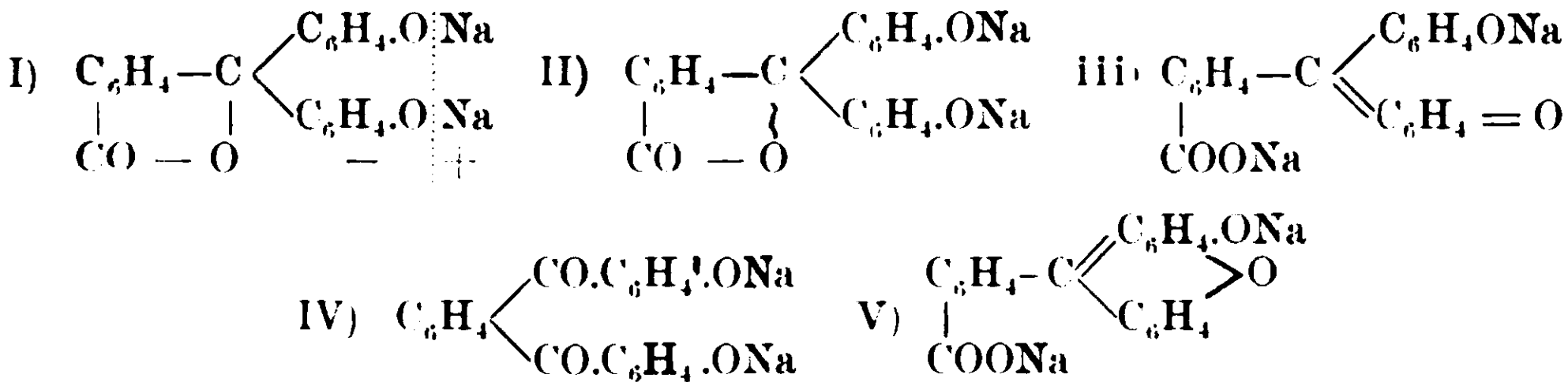
$$\text{V)}\ CO\left\langle\begin{matrix} O- \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\rangle C \left\langle\begin{matrix} \cdots -OK \\ \cdots -OH \end{matrix}\right. \qquad \text{VI)}\ \begin{matrix} C_6H_4-C \\ | \\ COOH \end{matrix} \left\langle\begin{matrix} \cdots -OH \\ \cdots =O \end{matrix}\right.$$

che fra quelle assegnate alla fenolftaleina in soluzione alcalina sono ancora le più attendibili.

Allo scopo di portare un contributo sperimentale alla conoscenza della costituzione dei sali delle ftaleine mi riprometto d'intraprendere tutta una serie di lavori la cui pubblicazione incomincia con la presente Nota.

Lo studio infatti delle ftaleine in soluzione alcalina si presenta sotto aspetti diversi, anzitutto per la grande varietà delle ftaleine stesse; secondariamente per l'azione diversa che gli alcali esercitano su di loro a seconda la concentrazione e la temperatura.

Attenendomi per ora alla fenolftaleina del fenolo, ricorderò che la ben nota colorazione rosso-viola si ha soltanto per soluzioni alcaline diluite. Ad essa si riferiscono tutte le formole date ai sali di fenoltaleina, da quella di Ostwald (I) e dello stesso Baeyer (II), a quella di Bernthsen (III), di H. Meyer (IV), di Acre (V) e di altri ancora [1]

$$\text{I)}\ \begin{matrix} C_6H_4-C \\ |\qquad | \\ CO-O \end{matrix} \left\langle\begin{matrix} C_6H_4.O\,Na \\ C_6H_4.O\,Na \\ -\quad + \end{matrix}\right. \qquad \text{II)}\ \begin{matrix} C_6H_4-C \\ |\qquad | \\ CO-O \end{matrix} \left\langle\begin{matrix} C_6H_4.ONa \\ C_6H_4.ONa \end{matrix}\right. \qquad \text{III)}\ \begin{matrix} C_6H_4-C \\ | \\ COONa \end{matrix} \left\langle\begin{matrix} C_6H_4ONa \\ C_6H_4=O \end{matrix}\right.$$

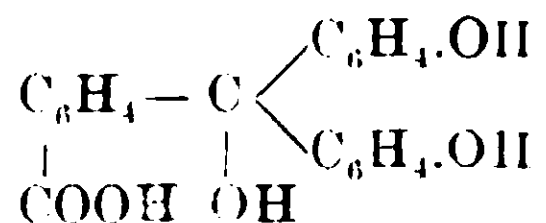
$$\text{IV)}\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO.C_6H_4.ONa \\ CO.C_6H_4.ONa \end{matrix}\right. \qquad \text{V)}\ \begin{matrix} C_6H_4-C \\ | \\ COONa \end{matrix} \left\langle\begin{matrix} C_6H_4.ONa \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\rangle O$$

di cui le prime due sono essenzialmente identiche, per quanto di-

[1] Lehrb. der allg. Chemie, 2ª ediz., 799 (1881); Berichte, 38, 573 (1905); Ch. Zeit.. 16. 1056 (1892); Monat. f. chem. 20. 437 (1899); Am. chem. Journ., 39, 528, 621, 789 (1908); ibid. 42. 115 (1909).

verso sia il concetto a cui sono informate: con la (I) si ammette che il colore rosso in presenza di alcali sia dovuta all'azione del sale alcalino; con la (II) invece si ritiene che la fenolftaleina, pur conservando sempre la medesima disposizione degli atomi sia allo stato libero che in soluzione alcalina, in quest'ultimo caso diventi dissociabile come una betaina del carbonio, e da ciò la colorazione suddetta dei sali.

In soluzione concentrata di alcali la fenolftaleina presenta, come è noto, un comportamento diverso: aggiungendo un'eccesso di alcali la colorazione scompare e ricompare o elevando la temperatura, ovvero neutralizzando a poco a poco l'eccesso di alcali a temperatura ordinaria. A bassa temperatura si può invece neutralizzare completamente con acido acetico diluito senza che la colorazione ricompaia.

A spiegare questi fenomeni altre ipotesi ed altre formole sono state proposte; e, per citarne qualcuna, mentre Baeyer ([1]), che ha studiato per primo l'azione degli alcali concentrati sulla fenolftaleina ammette che la decolorazione avvenga in seguito alla rottura dell'anello lattonico, con formazione del sale dell'acido diossitrifenilcarbinolcarbonico:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} \begin{array}{l} \diagup C_6H_4.OH \\ \diagdown C_6H_4.OH \end{array} \\ \ | \\ COOH \end{array}$$

altri, attenendosi ancora alla dissociazione ionica, suppongono che essa sia dovuta ad una retrogradazione completa di quest'ultima ([2]).

Seguendo intanto il concetto delle reazioni blande, da me usato per la fenolftaleina allo stato libero, ho pensato di studiarne il comportamento dei sali nelle reazioni di copulazione con i diazocomposti che si compie, come è noto, intorno a 0°. Cambiando opportunamente la concentrazione dell'alcali nelle soluzioni della fenolftaleina, si sarebbe avuto un mezzo per conoscere la natura della costituzione del sale formatosi, a seconda del numero dei gruppi azoici che sarebbero entrati nella molecola.

Le esperienze che riporto in questo lavoro sono state eseguite

([1]) Liebig's Annalen. CC. II. 73 (1880); Green e Perkin, Z. Farb. u. Textil chem.. I. 413 (1912); Proc. Chem. Soc. XX. 50; Mc Cay, American Chem. J. XXXI. pag. 503; Chem. Zentral. 1904. II, pag. 149.

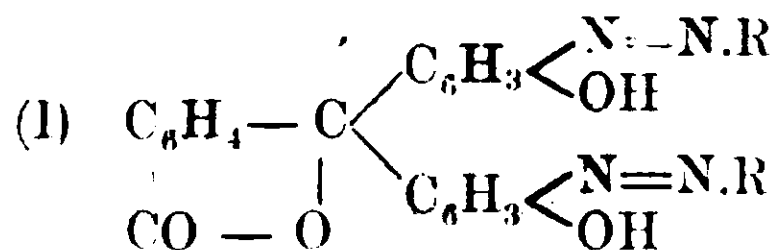
([2]) I. Herzig e H. Meyer, Berichte, XXVIII, 3559 (1895); J. Waddel. Chem. News, LXXVII. 131; Chem. Zentralbl, 1898, I. 915.

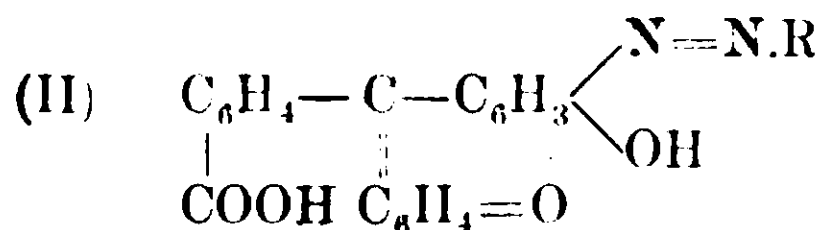
usando gli idrati alcalini in rapporti presso che stechiometrici per una molecola contenente due ossidrili fenolici, curando che la soluzione della fenolftaleina fosse rimasta alcalina sino ad avere finito di aggiungere tutta la soluzione acida del diazoniosale. È una condizione che è necessario tenere di mira esattamente per tutto quanto dirò più avanti.

Per ciò che riguarda la diluizione mi sono attenuto in questo lavoro a quelle comunemente usate nelle ordinarie reazioni di copulazione, agendo inoltre in presenza di ghiaccio.

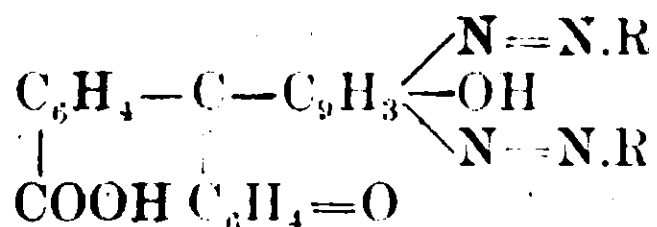
Così operando sono due i gruppi azoici che entrano nella molecole della fenolftaleina; tuttavia si formano assieme ai bisazocomposti, che costituiscono i prodotti principali della reazione, dei prodotti secondari, che sono riuscito pure ad isolare, come mostrerò nella parte sperimentale

Attenendomi per ora alle due formole più attendibili, la lattonica (I e II) e la chinonica (III), i prodotti da me ottenuti, essendo dei bisazocomposti della formola generale:

$$(I) \quad \begin{array}{l} C_6H_4 - C \begin{cases} C_6H_3 < {N=N.R \atop OH} \\ C_6H_3 < {N=N.R \atop OH} \end{cases} \\ CO - O \end{array}$$

militano a favore della formola lattonica bifenolica dei sali, e non della chinonica che avrebbe dato il monoazo:

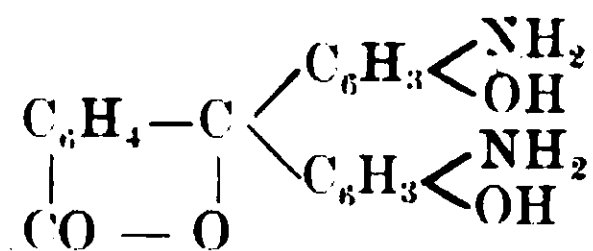
$$(II) \quad \begin{array}{l} C_6H_4 - C - C_6H_3 < {N=N.R \atop OH} \\ \; | \qquad \;\; \| \\ COOH \; C_6H_4 = O \end{array}$$

Non è da escludere tuttavia che, variando, o no, il rapporto dell'alcali rispetto alla fenolftaleina o la diluizione, non si abbiano ad ottenere soltanto monoazocomposti, o questi assieme a bisazo, in seguito ad un vero stato di equilibrio che eventualmente potrebbe avvenire fra le diverse formole proposte.

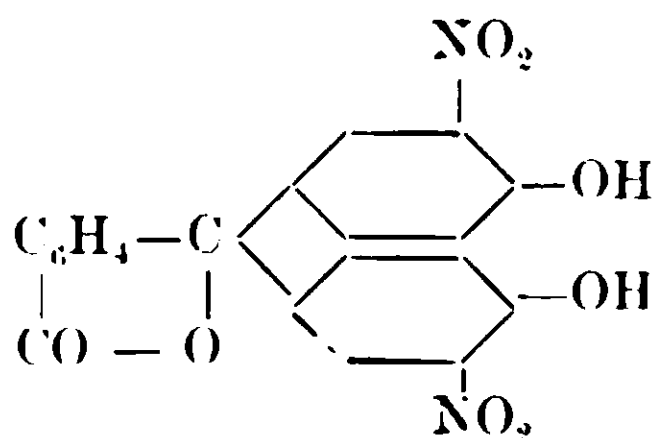
Si potrebbe inoltre pensare che la formazione del bisazo avvenga sull'unico gruppo fenico della formola chinonica:

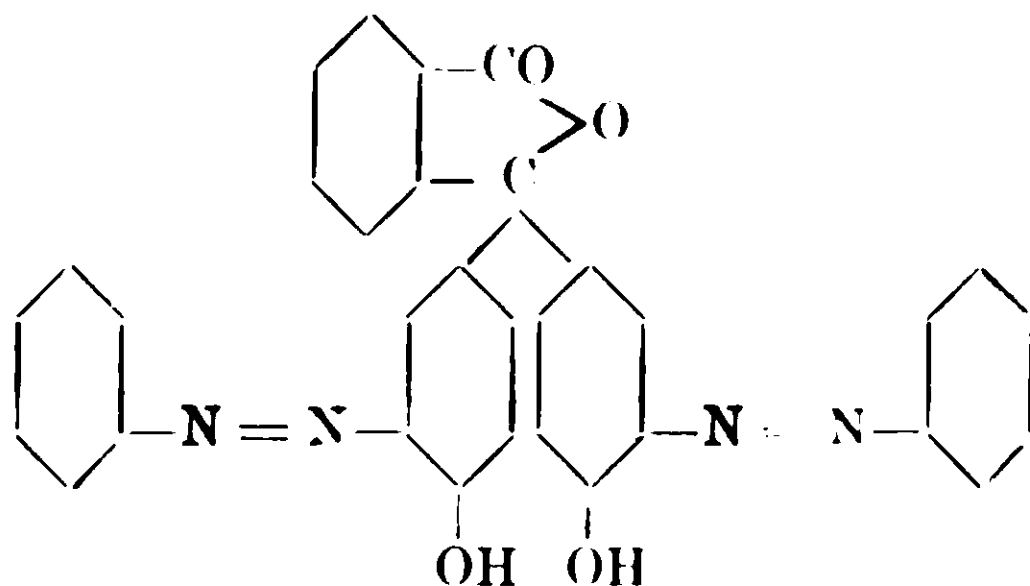
$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C - C_6H_3 \begin{cases} N=N.R \\ -OH \\ N=N.R \end{cases} \\ \; | \qquad \;\; \| \\ COOH \; C_6H_4 = O \end{array}$$

Ma ciò riesce anzitutto poco verosimile, perchè tali bisazo si ot-

tengono sempre in posizione o-p rispetto all'ossidrile, mentre nel nostro composto la posizione para è occupata.

Inoltre forniscono tutti un biacetilderivato, e, riducendo con la fenilidrazina, secondo il metodo di G. Oddo e E. Puxeddu [1], uno dei bisazocomposti da me preparati, ho ottenuto la diaminofenolftaleina :

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C \begin{cases} C_6H_3 < {NH_2 \atop OH} \\ C_6H_3 < {NH_2 \atop OH} \end{cases} \\ \;|\qquad\;\; | \\ CO - O \end{array}$$

che si è dimostrata identica a quella preparata per riduzione con cloruro stannoso della dinitrofenolftaleina, alla quale viene attribuita la formola :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad NO_2 \\ C_6H_4-C \;<\; (\text{anello})-OH \\ \;|\qquad\;\; | \qquad\quad (\text{anello})-OH \\ CO - O \qquad\qquad NO_2 \end{array}$$

Dimostrato così per i bisazo-composti da me ottenuti la formola di costituzione I, essa scritta per disteso piglia l'espressione seguente:

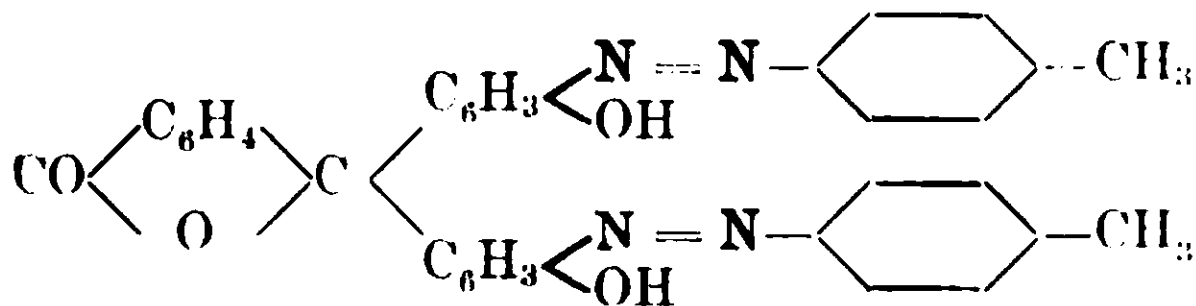
$$C_6H_4 \begin{matrix} -CO \\ -C \end{matrix} \!>\! O \qquad C_6H_5-N=N-C_6H_3(OH) \;\; C_6H_3(OH)-N=N-C_6H_5$$

In questo lavoro descriverò soltanto i bisazo della fenolftaleina preparati nelle condizioni sudette per mezzo dei cloruri di p.diazoniotoluene ed o.nitrobenzene. Ho inoltre già pronto in massima parte lo studio del bisazo ottenuto col cloruro di diazoniobenzene; ma ne rimando la pubblicazione, perchè contenendo esso il radicale aromatico più semplice, me ne avvalgo a preferenza per dimostrare in qual modo, col variare delle condizioni di preparazione rispetto all'alcalinità possano variare i prodotti che si formano.

[1] Gazz. chim. ital., 35, II, 598, (1905).

PARTE SPERIMENTALE

I.

p-toluolbisazofenolftaleina

$$CO\langle_{O}^{C_6H_4}\rangle C\langle^{C_6H_3\langle_{OH}^{N=N-C_6H_4-CH_3}}_{C_6H_3\langle_{OH}^{N=N-C_6H_4-CH_3}}$$

Gr. 26,38 (1 mol.) di p-toluidina vennero aggiunti a cc. 77,5 (3 mol. e $^1/_4$) di acido cloridrico (d = 1,19); si diluì con acqua e si diazotò a 0° con gr. 26,5 (1 mol. e $^1/_4$) di nitrito potassico. La soluzione fredda del diazonio-sale venne quindi versata, a poco a poco, ed agitando il miscuglio, su una soluzione ugualmente fredda di fenolftaleato potassico, ottenuta sciogliendo gr. 39,5 di fenolftaleina ($^1/_2$ mol.) con gr. 42 di idrato potassico (3 mol.).

Si ottiene così un precipitato color caffè che raccolto su filtro, operando alla pompa, allo stato grezzo fonde fra 75°-110°.

Per purificarlo l'ho trattato all'ebullizione con alcool etilico, ripetutamente con porzioni diverse di solvente. In questo modo resta indisciolta una parte con un p. di fus. che sale di già a 200-205°. Continuando per altre volte il lavaggio con piccole porzioni di alcool bollente ed infine cristallizzando dal benzolo si ottiene a p. di fus. costante di 249-253°.

È colorato in giallo-aranciato chiaro.

Sostanza impiegata gr. 0,1866; CO_2 gr. 0,5027; H_2O gr. 0,0825.
Sostanza impiegata gr. 0,4143: N cc. 34,94 a 14° e 759 mm. di Hg.
Calcolato per $C_{34}H_{26}O_4N_4$: C 73,61; H 4,72; N 10,11.
Trovato %: C 73,47; H 4,91, N 9,88.
Per un monoazocomposto si ha %: C 74,28: H 4,62; N 6,93.

Oltre che nell'alcool, è difficilmente solubile in ligroina; bollito con etere di petrolio, questo si colora appena e non lascia filtrato che uno scarsissimo residuo, a caldo è sufficentemente solubile in etere acetico; negli idrati alcalini anche conc. (50 %) è molto poco solubile. La soluzione è colorata in giallo.

Acidificando le acque madri alcaline della preparazione, si ottiene subito un debole precipitato, che aumenta discretamente col

riposo di qualche giorno. A differenza della p-toluolbisazofenolftaleina questa porzione è facilmente solubile in alcool. Purificata da alcool ed acqua si ottiene colorata in rosso vivo brillante, a p. di fus. 207-210°. La fenolftaleina fonde invece a 252°.

Data la piccola quantità di prodotto di cui ho potuto disporre non ho potuto studiarlo. Mi son limitato ad osservare che facendolo bollire a ricadere per circa quattro ore con anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso, dà un acetilderivato, il quale dall'alcool cristallizza in scagliette gialle-pallide brillanti a p. di fus. 148-150°, mentre l'acetilderivato della fenolftaleina è bianco e fonde a 143°.

Acetilderivato della p-toluolbisazofenolftaleina. — Si forma facendo bollire a ricadere gr. due del diazoderivato con anidride acetica in eccesso in presenza di un pezzettino di acetato sodico fuso, e per il periodo di quattro ore.

Dopo avere lasciato raffreddare, scomponendo l'eccesso di anidride acetica con acqua, si ottiene una polvere colorata in giallo che si scioglie facilmente nel benzolo, meno in alcool e in ligroina, molto meno ancora in etere di petrolio.

Tentando di purificarlo da un miscuglio di benzolo ed etere di petrolio trattiene del benzolo di cristallizzazione, che ne abbassa notevolmente il p. di fus. Cristallizzando dall'alcool si ottiene colorato in giallo-rosso, che incomincia a fondere a 125°, e lo è completamente a 131°.

Sostanza impiegata gr. 0,2563 : N cc. 19,30 a 15° e 751 mm. di Hg.

Calcolato per $C_{38}H_{30}O_6N_4$: N 8,77.

Trovato : N 8,67.

Per un derivato monoacetilico, $C_{36}H_{28}O_5N_4$ si calcola %: N 9,39.

Determinazione del numero degli acetili. — Per quanto già dalla suriportata analisi d'azoto si possa escludere che l'acetilderivato corrisponda ad un composto monoacetilico, ne ho voluto tuttavia una conferma determinando il numero degli acetili.

I risultati ottenuti sono i seguenti :

Sostanza impiegata gr. 0,6514 diedero gr. 0,11986 di acido acetico.

Calcolato per $C_{38}H_{30}O_6N_4$: CH_3 . CO — 13,16 ; per $C_{36}H_{28}O_5N_4$: 7,21.

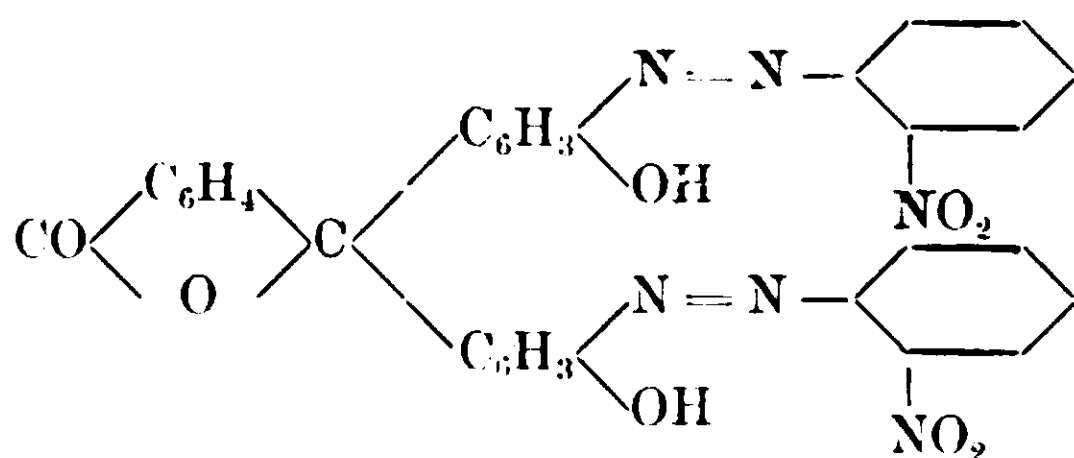
Trovato % CH_3CO — : 12,68.

La saponificazione venne eseguita riscaldando il prodotto a ricadere a b. m. per tre quarti d'ora, assieme ad una quantità misurata di soluzione N/2 di KOH e con un po' di alcool per favorire la so-

luzione. Il liquido ottenuto essendo intensamente colorato, impediva la titolazione diretta dell'eccesso di alcali. Allora ho aggiunto un eccesso di soluzione $N/_2$ di H_2SO_4 ; si è così precipitato il prodotto inalterato di partenza (p-toluolbisazofenolftaleina), che separai per filtrazione, lavandolo più volte con acqua. Nelle acque filtrate unite alle acque di lavaggio, neutralizzai infine l'eccesso di H_2SO_4 con la soluzione equivalente di KOH, usando la fenolftaleina come indicatore.

II.

O.Nitrobenzolbisazofenolftaleiaa

$$CO\left\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ O \end{matrix} \right\rangle C \left\langle \begin{matrix} C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} N = N - C_6H_4 - NO_2 \\ OH \end{matrix} \right. \\ C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} N = N - C_6H_4 - NO_2 \\ OH \end{matrix} \right. \end{matrix} \right.$$

Per la preparazione di questo bisazocomposto operai come nel caso precedente, cioè disciolsi gr. 34,5 di o-nitroanilina (1 mol.) in 27,3 cc. (3 mol.) di acido cloridrico (d. 1,19) ; diluiti con acqua, ed alla soluzione ottenuta, raffreddata a 0° aggiunsi gr. 32 di nitrito potassico (1 mol. e mezza) disciolto in acqua. Il diazoniosale formatosi lo versai a poco a poco nella soluzione di fenolftaleato potassico preparato sciogliendo gr. 39,5 (mezza mol.) di fenolftaleina con con gr. 56,1 di idrato potassico (4 mol.).

Il precipitato che si ottiene in ambiente, rimasto sempre alcalino, allo stato grezzo fonde intorno a 180°.

Per purificarlo l'ho trattato in apparecchio a ricadere con porzioni diverse di alcool etilico bollente. Si hanno così due parti : una difficilmente solubile in alcool colorata in giallo-zafferano e a p. di fusione 220°-230°, ed una solubile in alcool. Di quest'ultima si ottengono varie porzioni, di cui alcune si depositano dall'alcool spontaneamente, altre per aggiunta di acqua : presentano color caffè più o meno chiaro ed un p. di fus. che varia da 141° a 178°.

Distinguerò la parte difficilmente solubile in alcool con la lettera A ; le porzioni solubili con la lettera B.

Porzione A. — Facendo bollire con benzolo questa porzione, se

ne discioglie pochissimo; non essendo quindi possibile la purificazione ulteriore anche da questo solvente, ho ricorso alla piridina.

Per raffreddamento della soluzione piridica si ottiene un deposito giallo-aranciato, che lavai ripetutamente con piccole porzioni di alcool caldo per eliminare la piridina. Lasciato poi per qualche giorno ad asciugare nel vuoto su H_2SO_4, presenta il p. di fus. 277°, che rimane costante ripetendo lo stesso trattamento.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,1146: CO_2 gr. 0,2624; H_2O gr. 0,0377.

Sostanza impiegata gr. 0,1591: N cc. 18,70 a 16°,5 e 753 mm. di Hg.

Calcolato per $C_{32}H_{20}O_8N_6$: C 62.31; H 3,27; N 13,64.

Trovato %: C 62,44; H 3,65; N 13,47.

Per un monoazocomposto $C_{26}H_{17}O_6N_3$ si calcola %: C 66,78; H 3,66; N 8,99.

Anche questo prodotto di copulazione corrisponde quindi ad un bisazocomposto, e ne ho avuto una conferma nella preparazione dell'acetilderivato, che descriverò poco appresso.

L'o-nitro-benzolbisazofenolftaleina oltre ad essere molto poco solubile in alcool e in benzolo, è insolubile in ligroina ed etere di petrolio; negli idrati alcalini vi si scioglie pochissimo e le soluzioni sono colorate in rosso-ciliegia.

Acetilderivato dell'o-nitrobenzolbisazofenolftaleina. — Si ottiene per ebollizione, per quattro ore, con anidride acetica in presenza di acetato sodico. Cristallizzata dall'alcool si ha in polvere finissima colorata in giallo-rossastro. Non ha un punto di fus. netto; si contrae di volume a 124° ed è fuso a 129°.

Sostanza impiegata gr. 0,1830: CO_2 gr. 0,4134; H_2O gr. 0,0644.

Sostanza impiegata gr. 0,1497: N cc. 16,50 a 22°,5 e 756 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{36}H_{24}O_{10}N_6$: C 61,69; H 3,45; N 12,02.

Trovato %: C 61,46: H 3,91; N 12,32.

Per un derivato monoacetilico $C_{34}H_{22}O_9N_6$ si ha %: C 61,98; H 3,36; N 12,79.

La determinazione del numero di acetili diede:

Sostanza impiegata gr. 0,6884: $CH_3 . COOH$ gr. 0,1116.

Calcolato per $C_{36}H_{24}O_{10}N_6$: $CH_3 . CO$ - 12,28; per $C_{34}H_{22}O_9N_6$ 6,53.

Trovato % CH_3CO — 11,59.

Corrisponde quindi anch'esso ad un biacetilderivato.

L'operazione venne eseguita come nel caso precedente.

S'impiegarono soluzioni $^N/_2$ di idrato potassico e di acido solforico; si aggiunse una data quantità in eccesso di quest'ultima soluzione, dopo completata la saponificazione, per precipitare il bisazocomposto. Nelle acque filtrate unite all'acqua di lavaggio si determinò l'eccesso di acido solforico impiegando come indicatore la fenoiftaleina.

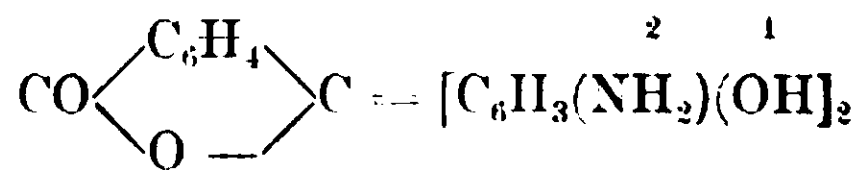
Lo stesso bisazocomposto può segnare bene però il punto di neutralizzazione: a saponificazione compiuta, si ha un liquido di color rosso-bruno e neutralizzando l'eccesso di KOH con H_2SO_4, la colorazione passa al giallo con una sensibilità abbastanza apprezzabile.

Porzione B. — È costituita come ho detto precedentemente dalle diverse porzioni ottenute dalla parte facilmente solubile in alcool del prodotto di copulazione con p. di fus. variabile fra 141°-148°, ma di colorito quasi identico. Non essendo riuscito a separare alcuna frazione a p. di fus. costante ho pensato di trattare l'insieme con anidride acetica nella speranza di poter ottenere o un solo acetilderivato, o un miscuglio di due o più acetilderivati diversi che si prestassero meglio ad un frazionamento. Isolato l'acetil o gli acetilderivati puri, allora per saponificazione sarei passato ai prodotti ossidrilati.

Il procedimento ideato corrisponde bene alle previsioni: dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool (dieci o dodici cristalliz.) del prodotto ottenuto per azione dell'anidride acetica, sono riuscito ad ottenere un sostanza ben cristallizzata in aghi setacei colorati in rosso-giallastro a p. di fus. 169°, mentre l'acetilderivato della o. nitrobenzolbisazofenolftaleina, descritta sopra, fonde a 124-129°. Disponendo per ora di poco prodotto mi riprometto di ritornare altra volta sullo studio di esso.

Prima di terminare devo aggiungere, che anche dalle acque madri alcaline dell'o. nitrobenzolbisazofenolftaleina, per acidificazione si ottiene un piccolo deposito cristallino che presenta un p. di fus. vicino al prodotto ottenuto acidificando le acque madri della preparazione della p. toluolbisazofenolftaleina.

Riduzione della p. toluolbisazofenolftaleina mediante la fenilidrazina : diamminofenolftaleina :

$$CO\left<\begin{matrix} C_6H_4 \\ O - \end{matrix}\right>C = [C_6H_3(\overset{2}{NH_2})(\overset{1}{OH}]_2$$

Gr. 3 (1 mol. di p. toluolbisazofenolaleina si sono aggiunti a gr. 4,5 di fenilidrazina pura (8 mol.) contenuta in una piccola bevuta. Tenendo immerso un termometro nella mescolanza, si è riscaldato su cartone di amianto fino a raggiungere una temperatura di 110° : la massa poltigliosa diventa fluida e subito dopo si ha un vivace sviluppo di azoto, mentre la temperatura s'innalza spontaneamente fino verso 200°. Come prodotto della reazione si ottiene una sostanza gommosa, colorata in rosso-intenso che trattata con idrato potassico al 5 % vi si discioglie fornendo una bella colorazione bleu di Prussia.

Si estrae con etere per separare il prodotto dall'eccesso di fenilidrazina e dalla toluidina formatasi; lasciando poi a lungo il soluto alcalino sotto una corrente di anidride carbonica, si ottiene un abbondante precipitato che ho purificato sciogliendolo in acido cloridrico di media concentrazione, e purificando di nuovo il cloridrato filtrato con bicarbonato alcalino.

In questo modo se questo è esente da carbonati si ottiene un precipitato dapprima biancastro, che subito dopo passa al rosso mattone e col tempo tende al grigio. Se la soluzione di bicarbonato contiene anche tracce di carbonati, allora un po' di prodotto rimane in soluzione, e per questo fatto è bene dopo la precipitazione con bicarbonato di fare gorgogliare per qualche tempo una corrente di anidride carbonica in seno al liquido.

Ripetendo questo processo di purificazione per altre due volte si ottiene una polverina amorfa, solubile in alcool, insolubile in benzolo, cloroformio, ligroina ed etere di petrolio. Abbastanza facilmente si scioglie in etere acetico caldo e purificato ancora mediante questo solvente si ha colorata in caffè chiaro e con un p. di fus., appena ottenuta, intorno a 245° con decomposizione.

Una determinazione di azoto ha dato i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,1991: N cc. 14,43 a 20° e 761 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{20}H_{16}N_2O_4$: N 8,04.

Trovato %: N 8,26.

La diamminofenolftaleina si scioglie facilmente negli idrati e carbonati alcalini, colorando la soluzione in bleu di Prussia; la colorazione scompare in ambiente acido; non è solubile invece nei carbonati alcalini, ciò che rende possibile di poterla precipitare mediante l'anidride carbonica dalle sue soluzioni in alcali. L'ammoniaca la scioglie fornendo la stessa colorazione degli idrati e carbonati di sodio e di potassio; eliminando per ebollizione l'ammoniaca, scompare anche la colorazione bleu, comportamento che è analogo a quello della fenolftaleina rispetto alle soluzioni di NH_3. Colora pure le soluzioni acquose di piridina e non le alcooliche; la fenolftaleina invece non colora la piridina in nessuno dei due mezzi solventi. Se si porta a secco a b. m. una soluzione limpida in acido cloridrico, ed il residuo formatosi si ripiglia con acqua e si riporta, dopo filtrazione, nuovamente a secco, rimane un deposito aderente alle pareti della capsula, che polverizzato sembra cristallino ed è colorato in rosso-bruno. Contiene del cloro ionico ed è quindi costituito dal cloridrato della base. È molto solubile nell'acqua e nell'alcool e per aggiunta di bicarbonato ridà la base inalterata. In soluzione acquosa dà appena un intorbidamento con soluti concentrati di $PtCl_4$ ed $AuCl_3$; non fornisce nulla con ioduro doppio di cadmio e di potassio; forma invece un abbondante precipitato bianco sporco con acido fosfotungstico e precipita in giallo-rosso con ioduro doppio di bismuto o di potassio.

Riduzione della dinitrofenolftaleina mediante il cloruro stannoso.

Per quanto non risulti dal Lexikon del Richter, la diamminofenolftaleina è stata ottenuta per la prima volta da G. Errera e Bertè [1], facendo bollire la binitrofenolftaleina con acido cloridrico e stagno. Essa viene descritta come una sostanza bianca, fioccosa, che rapidamente annerisce e che si discioglie in un eccesso di idrato alcalino con colorazione azzurro-indaco molto intensa. Disseccata si

[1] Gazz. chim. Ital. **26, I, 264** (1896).

presenta come polvere grigia amorfa, e non offrendo come gli stessi A.A. dicono, alcuna garanzia di purezza (non è fatto cenno alcuno sul p. di fus.) non è stata analizzata.

Qualche anno dopo L. Gattermann. e F. Bamberger. (1), volendo definire quale fosse la sostanza colorante, i cui sali alcalini sono colorati in bleu, che si forma, secondo un brevetto francese, facendo reagire i solfuri alcalini sulla dinitrofenolftaleina, ritennero che essa sia diamminofenolftaleina, analoga a quella che contemporaneamente hanno preparato per riduzione con cloruro stannoso della stessa dinitrofenolftaleina. Separano la base dalla sua soluzione cloridrica per aggiunta di acetato sodico e la purificano sciogliendola in alcool e precipitando con acqua, descrivendola pure come polvere grigia-amorfa. L'analogia dei due prodotti ottenuti è basata sulla colorazione che la base acquista con gli idrati alcalini, e su un confronto spettrografico; nessun accenno nè del suo comportamento rispetto ai solventi, nè del suo punto di fusione.

Sono stato quindi indotto a ripreparare la diamminofenolftaleina anche per riduzione del dinitro-composto con cloruro stannoso. Ho trovato così vantaggioso di modificare sensibilmente i rapporti ponderali per le diverse sostanze indicati dai suddetti AA. come anche il processo di separazione e di purificazione del prodotto formatosi, non potendo fornire il trattamento con acetato sodico del liquido acido la totalità della base, e la precipitazione con acqua, dalle soluzioni alcooliche, non offrendo una seria garanzia di purezza.

Gr. 2,5 di dinitrofenolftaleina vennero sciolti in gr. 35 di acido acetico glaciale e poi versati in una soluzione di gr. 9,1 di cloruro stannoso in acido cloridrico concentrato.

Dopo mezz' ora circa di riscaldamento ho diluito con acqua, ho precipitato lo stagno con idrogeno solforato ed infine, dopo aver eliminato, per evaporazione, l' acido solfidrico ho reso il tutto alcalino per idrato potassico.

In questo modo si ottiene, come nel caso precedente di riduzione della p. toluolbisazofenolftaleina con la fenilidrazina, l'ammino-composto in soluzione alcalina e colorata pure in bleu di Prussia, che separai facendo gorgogliare a lungo in essa, una corrente di CO_2.

(1) Berichte, 32. 1127 (1899).

Il precipitato ottenuto, disciolto di nuovo in acido cloridrico, venne riprecipitato con bicarbonato alcalino, e dopo aver ripetuto altre due volte questa stessa operazione, venne disciolto in etere acetico caldo.

Si separa cosi una polvere che lavata ancora con qualche goccia di etere acetico, si presenta in tutto identica alla sostanza ottenuta dalla riduzione della p. toluolbisazofenolftaleina con la fenilidrazina.

Acetilderivato della dinitrofenolftaleina.. — Della dinitrofenolftaleina non è conosciuto alcun acetilderivato. Io ne ho preparato uno facendo bollire la dinitrofenolftaleina con anidride acetica in presenza di acetato sodico e per il periodo di quattro ore circa.

Questo prodotto si presenta in due modificazioni, diversamente colorate, che si possono ottenere a volontà a seconda la natura dei solvente che s'impiega nella purificazione.

Appena formato se si versa in acqua per scomporre l'eccesso di anidride acetica, precipita bianco. Sciolto in benzolo, si deposita dopo quasi completa eliminazione del solvente sotto forma gommosa.

Se si aggiunge la soluzione benzenica, a poco a poco, ad etere di petrolio, si ottiene pure bianco caseoso; ripetendo la stessa operazione una seconda volta fonde fra 94°-100°, e dopo la fusione diventa giallo, senza decomposizione alcuna.

Polverizzando infatti la massa fusa, ottenuta riscaldando per un'ora la modificazione bianca, tenuta precedentemente nel vuoto, la polverina, che si ottiene colorata in giallo-paglierino, mantiene lo stesso punto di fusione della modificazione bianca, ed all'analisi dà i seguenti numeri:

Trovato %		Calcolato per	
		$C_{24}H_{16}O_{10}N_2$	$C_{22}H_{14}O_9N_2$
		(*biacetilderivato*)	(*monoacetilderivato*)
C	58,62	58,51	58,64
H	3,63	3,27	3,13

numeri con i quali rimane dubbio se si tratta di un derivato bi-o monoacetilico.

Per ottenere direttamente la modificazione gialla basta cristallizzare la modificazione bianca dall'alcool etilico sia o no assoluto.

Così ottenuta la modificazione gialla riscaldata per un' ora, mantiene lo stesso punto di fus., e per trasformarla di nuovo nella modificazione bianca, basta disciogliertla in acido acetico glaciale e versarne a poco a poco la soluzione acetica in acqua.

Un dosaggio di azoto della modificazione gialla, portata prima a fusione, ha dato i seguenti risultati.

Sostanza impiegata gr. 0,4132 : N cc. 22,30 a 24,5 e 758 mm. di pressione.

Trovato %		Calcolato per	
		$C_{24}H_{16}O_{10}N_2$	$C_{22}H_{14}O_9N_2$
N	6,03	5,69	6,22

La determinazione del numero degli acetili diede:

Sostanza impiegata gr. 1,1953 : CH_3COOH gr. 0,27905.

Calcolato per $C_{24}H_{16}O_{10}N_2$: CH_3CO — 17,48

Trovato % : CH_3CO — 16,72

per cui corrisponde ad un biacetilderivato, essendo il % per il derivato monoacetilico 9,55.

Ringrazio sentitamente la signorina Ada Baviera, laureanda in Chimica-farmaceutica, che, con molta diligenza, mi ha aiutato nell' esecuzione della parte sperimentale di questo lavoro.

Pavia, - Istituto di Chimica generale della R. Università, luglio 1913.

Sintesi di prodotti N- o C- sostituiti dello scatolo e del metilchetolo. Nota V nel gruppo dell'indolo

di BERNARDO ODDO

Da poco più di un anno (1), dimostrando come fosse possibile l'introduzione di radicali nel posto α- o β- dei nuclei pirrolici trisostituiti, aveva fatto notare alcune analogie di comportamento fra le due coppie:

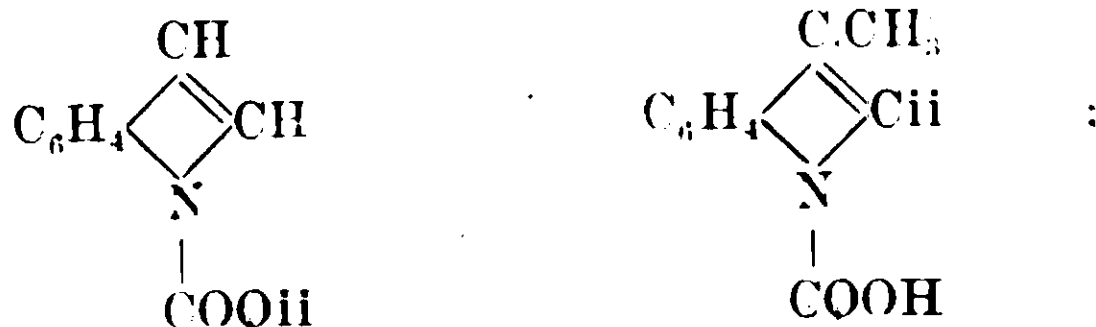
Indolo e Scatolo ; Metilchetolo e Carbazolo

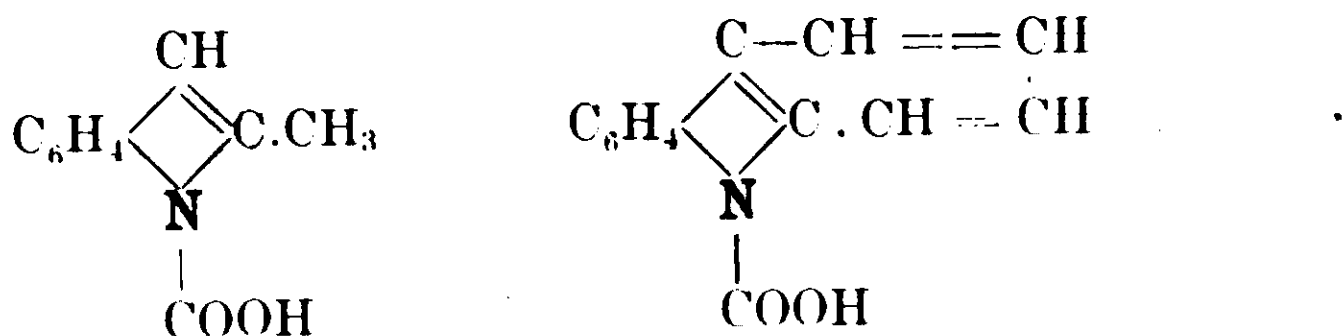
nell'azione dell'anidride carbonica e degli esteri clorocarbonici sui corrispondenti magnesilcomposti dei suddetti prodotti eterociclici.

(1) Gazz. chim. ital. 42. I, 361. (1912).

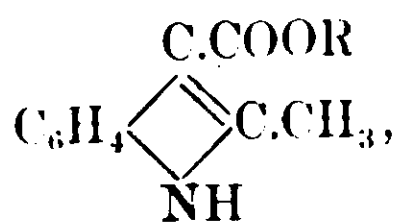
Conducono tutti a derivati all'azoto o al carbonio, ma si differenziano sia per la temperatura, alla quale avviene la formazione o la trasformazione degli uni negli altri, sia per la stabilità dei prodotti all'azoto.

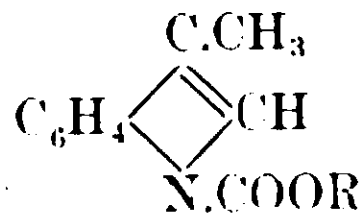
L'indolo e lo scatolo, anche a temperatura piuttosto elevata, forniscono i due nuovi acidi all'azoto:

$$\begin{array}{c} CH \\ C_6H_4\langle\rangle CH \\ N \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} C.CH_3 \\ C_6H_4\langle\rangle CH \\ N \\ | \\ COOH \end{array} ;$$

per il metilchetolo ed il carbazolo invece gli N- acidi corrispondenti

$$\begin{array}{c} CH \\ C_6H_4\langle\rangle C.CH_3 \\ N \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C-CH = CH \\ C_6H_4\langle\rangle C.CH = CH \\ N \\ | \\ COOH \end{array} .$$

sono molto instabili, e si nota una maggiore tendenza alla formazione dell'acido al carbonio, specialmente nell'α-metilindolo.

Con gli esteri clorocarbonici poi mentre il magnesilmetilchetolo conduce unicamente, e con rendimenfi teorici, all'ester dell' acido α-metil-β-indolcarbonico:

$$\begin{array}{c} C.COOR \\ C_6H_4\langle\rangle C.CH_3, \\ NH \end{array}$$

il magnesilscatolo nelle stesse condizioni fornisce invece solo l'uretano:

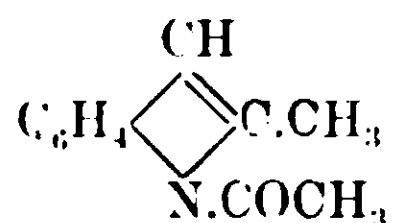
$$\begin{array}{c} C.CH_3 \\ C_6H_4\langle\rangle CH \\ N.COOR \end{array}$$

che è poi l'ester del nuovo acido sudetto β-metil N-indolcarbonico.

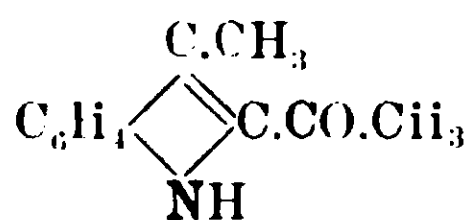
Riservandomi di dare maggiore estensione alle ricerche di tal natura sull'indolo ed il carbazolo, questa cosi marcata differenza fra lo scatolo e l'α-metilindolo mi ha indotto a vedere se osservazioni analoghe potessero ripetersi nell'azione di altri composti organici alogenati, ed espongo in questo lavoro i risultati ottenuti con alcuni cloruri acidi, che si riconnettono all'azione dell'anidride acetica, sia

sul pirrolo che sugli indoli e che ha formato oggetto di studio di non pochi chimici intorno alla posizione che veniva ad occupare il gruppo sostituente.

Finchè infatti non venne resa nota la tendenza del pirrolo di formare con l'anidride acetica un derivato chetonico (1). i prodotti acetilici dell'indolo (2) e quello dell'α-metilindolo (3) vennero ritenuti paragonabili ai derivati acetilici delle basi secondarie, cioè che l'acetile sostituisse in questi composti eterociclici l'idrogeno imidico. Solo in seguito (4), sia per l'acetilmetilchetolo che per gli acetilindoli (5), si mostrò che dovevano considerarsi come chetoni. Venivano allora a mancare i veri derivati acetilici di questi prodotti, con l'acetile cioè legato all'azoto.

A colmare questa lacuna era stato diretto un lavoro sull'azione dell'anidride acetica sul metilchetolo e lo scatolo (6), ma non si è riusciti ad isolare che solo piccole quantità di N-acetilmetilchetolo:

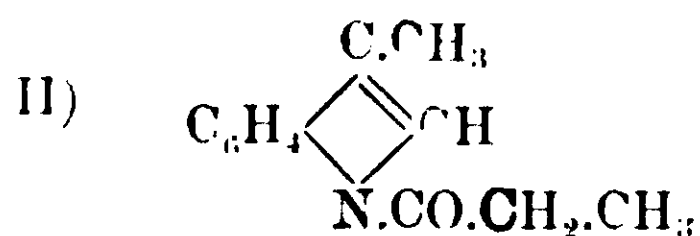
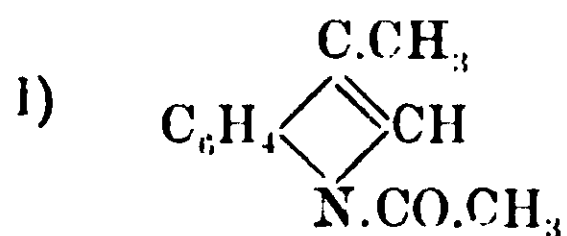
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \\ N.COCH_3\end{matrix}\right\rangle C.CH_3$$

seguendo il metodo di E. Fischer (7) per la preparazione dell'isomero con l'acetile in posizione β-, e lo scatolo non diede che solamente il derivato chetonico:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C.CH_3\\ \\ NH\end{matrix}\right\rangle C.CO.CH_3$$

La formazione dei veri acetilderivati degli indoli rimase così non del tutto risoluta, senza dire che i tentativi si sono sempre limitati all'introduzione del radicale acetico.

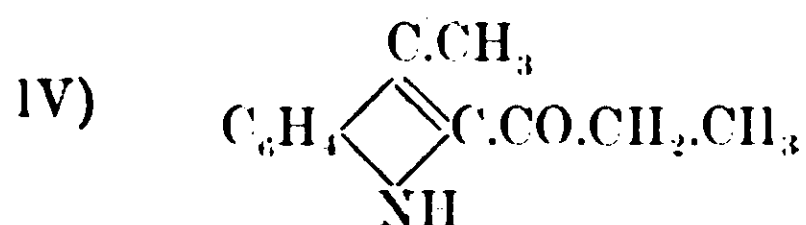
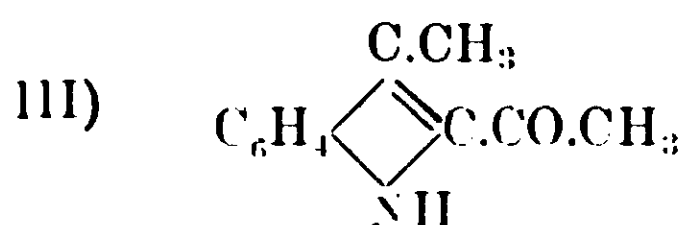
Non mi è parso quindi privo d'interesse nello sviluppare questa parte del lavoro col mio nuovo metodo di sintesi, di tenere presenti oltre alla formazione dei prodotti α- o β- sostituiti, che sono i più interessanti, anche quella dei derivati all'azoto, in considerazione dei

(1) Ciamician e Dennstedt, Rend. Acc. Lincei, XV (1882-83).
(2) Baeyer, Berichte, XII 1309 (1881).
(3) Jackson, Berichte XVI. 880 (1883).
(4) E. Fischer, Berichte. XIX 2960 (1886).
(5) Zatti, Gazz. chim. ital. 18,496 1888; 19, 107 (1889): 20, 84 e 561 (1890).
(6) Magnanini, Gazz. Chim. ital., 18, 94 (1888).
(7) Liebig's Annalen. 242, 379.

corpi diversi che si possono ottenere a seconda la temperatura alla quale si fa avvenire la reazione, mediante i magnesilderivati di questi corpi. Sono infatti riuscito ad isolare con lo scatolo i seguenti prodotti :

I) $C_6H_4\langle C(CH_3)=CH \rangle N.CO.CH_3$ II) $C_6H_4\langle C(CH_3)=CH \rangle N.CO.CH_2.CH_3$

tutti e due cristallini, non ancora conosciuti, la cui costituzione di veri acilderivati mi venne dimostrata subito dal fatto che non dànno derivati argentici, nè l'idrocarburo corrispondente all'ioduro alcoolico impiegato quando vengono trattati con un magnesilcomposto. Essi inoltre non resistono all'azione degli idrati alcalini ma ridanno lo scatolo e l'acido corrispondente all'acile sostituente.

La loro formazione avviene per azione dei rispettivi cloruri acidi sul magnesilscatolo quando si opera a temperature basse ed in presenza di etere etilico ; tuttavia si formano sempre assieme con i corrispondenti prodotti chetonici, che ho potuto separare, perchè anche gli N-acilderivati resistono alla distillazione a vapor d'acqua e passano per i primi. Continuando nella distillazione si raccolgono, in quantità quasi uguali, gli altri composti (III e IV), la cui resistenza verso gli alcali bollenti li appalesa subito come dei derivati al carbonio, con proprietà cioè chetoniche :

III) $C_6H_4\langle C(CH_3)=C.CO.CH_3 \rangle NH$ IV) $C_6H_4\langle C(CH_3)=C.CO.CH_2.CH_3 \rangle NH$

Questi chetoderivati si ottengono con buoni rendimenti se si opera alla temperatura d'ebollizione dell'etere, mentre gli isomeri all'azoto allora o non si formano più affatto o si hanno solo in tracce, difficili in tal caso a separarsi, perchè inquinate da scatolo, che può essere sfuggito alla reazione e che passa pure nelle prime porzioni del distillato a vapor d'acqua.

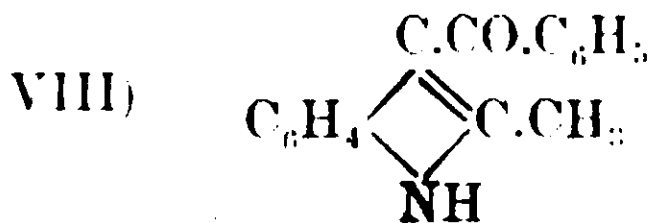
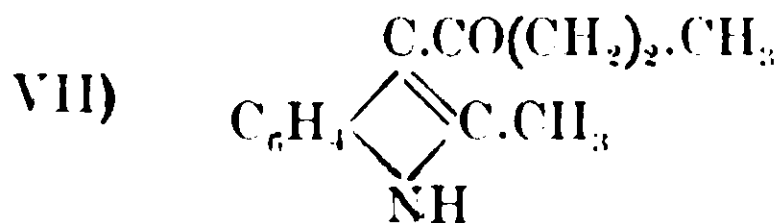
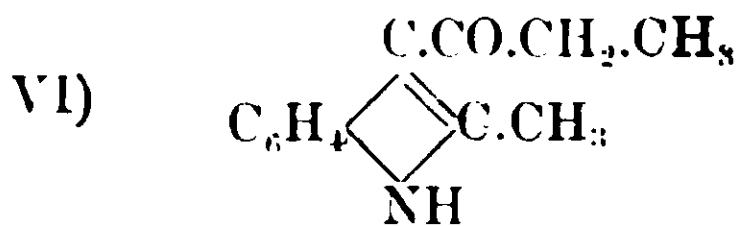
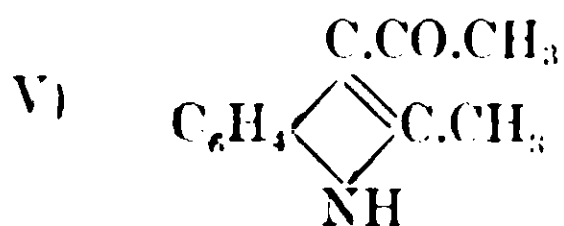
Col metilchetolo la tendenza a dare derivati al -C- è ancora più marcata.

Dai seguenti composti chetonici che ho ottenuti :

V) $C_6H_4\langle C(C.CO.CH_3)=C(CH_3)-NH\rangle$ — C.CO.CH$_3$ / C_6H_4 C.CH$_3$ / NH

VI) C.CO.CH$_2$.CH$_3$ / C_6H_4 C.CH$_3$ / NH

VII) C.CO(CH$_2$)$_2$.CH$_3$ / C_6H_4 C.CH$_3$ / NH

VIII) C.CO.C$_6$H$_5$ / C_6H_4 C.CH$_3$ / NH

dei quali solo il primo era conosciuto, non sono riuscito ad isolare che tracce soltanto dell'isomero all'azoto dell'ultimo prodotto:

IX) CH / C_6H_4 C.CH$_3$ / N.CO.C$_6$H$_5$

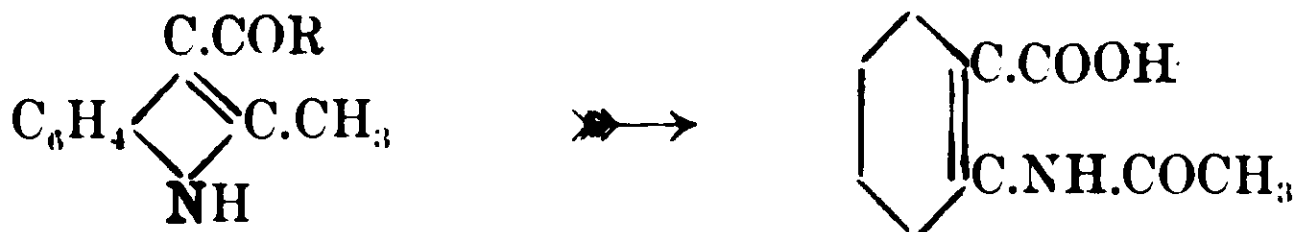
e ciò operando unicamente a temperature basse, nel qual caso anzi la reazione rimane quasi sempre incompleta, per cui si riottengono delle quantità diverse di metilindolo inalterato.

Mentre quindi con piccole variazioni di temperatura è ancora possibile con lo scatolo di ottenere N-acilderivati, ciò non avviene con l'α-metilindolo, e confrontando questi risultati con quelli da me ottenuti precedentemente si ha che col magnesilderivato di quest'ultimo anche i cloruri acidi si comportano in modo identico all'anidride carbonica e agli esteri clorocarbonici. Per il magnesilscatolo invece fra il comportamento dei cloruri acidi e quello dell'anidride carbonica e degli esteri clorocarbonici, si riscontra soltanto analogia, perchè, con questi ultimi anche a temperature piuttosto elevate, si formano ancora come prodotti principali l'acido all'azoto e l'uretano; con i cloruri acidi invece basta innalzare di poco la temperatura, perchè si ottengano già non più i derivati all'azoto ma quelli al carbonio.

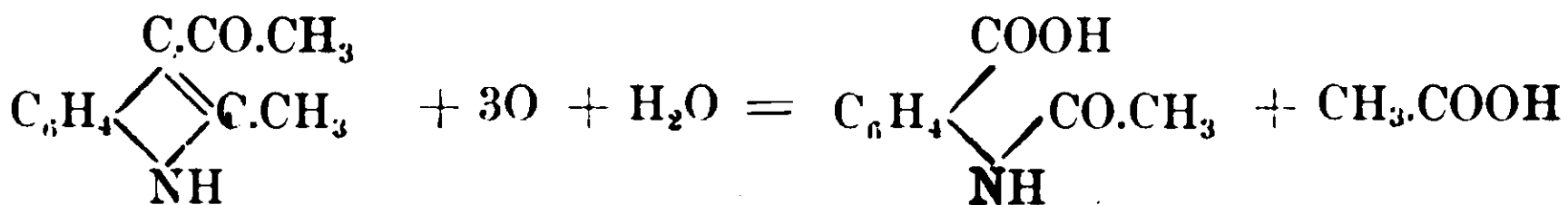
Con ciò mentre si è condotti sempre alla conclusione di una differenza di mobilità fra il radicale sostituente l'idrogeno metinico del metilchetolo e quello dello scatolo, più accentuata nel primo che nel secondo, resta dimostrato che nell'apprezzamento di detta mobilità non può trascurarsi la natura di tale radicale.

Di alcuni composti chetonici che descrivo in questo lavoro oltre che con la resistenza verso gli alcali bollenti, a cui ho già accennato, che li differenzia dai prodotti all'azoto, ne ho confermato la funzionalità chetonica mediante i prodotti di ossidazione.

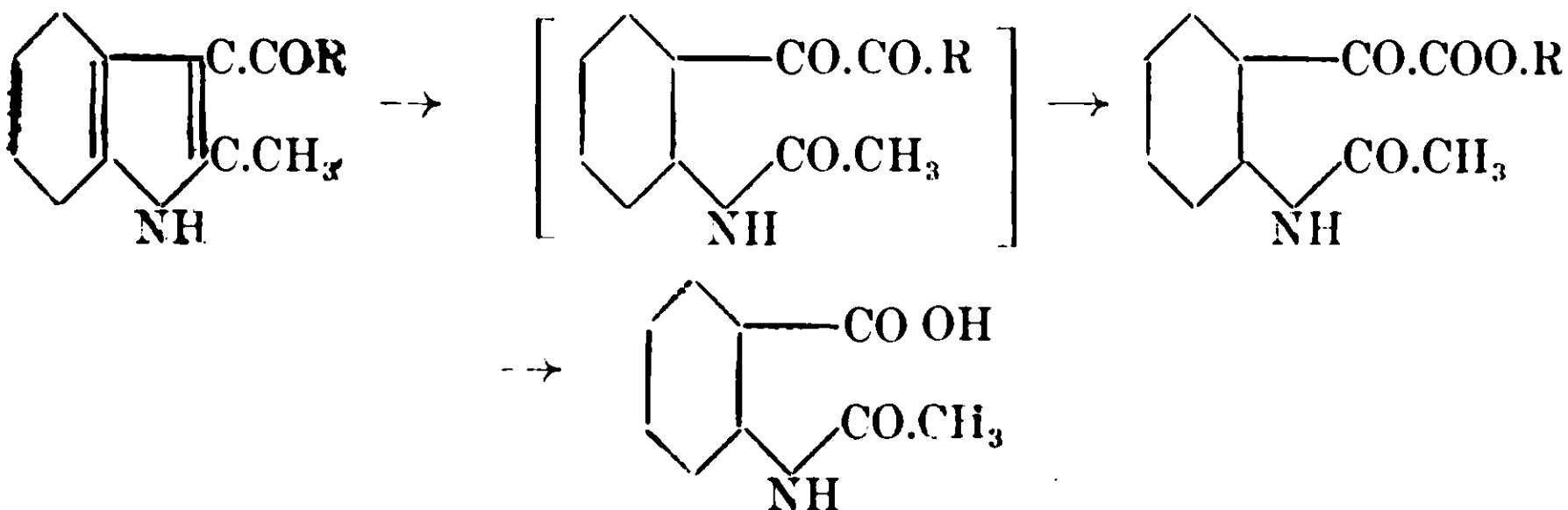
Ho usato il permanganato di potassio nel caso dei β-acil-α-metilindoli che mi hanno condotto all'acido acetil-o-amidobenzoico:

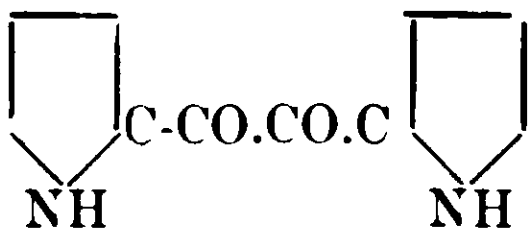
$$C_6H_4\langle C(COR)=C.CH_3 ; NH \rangle \rightarrow C_6H_4\langle C.COOH ; C.NH.COCH_3 \rangle$$

che Bedson e King ([1]) ottennero nell'ossidazione dell'acetil-o-toluidina Jachson ([2]) in quella del metilchetolo e Magnanini ([3]) nell'azione dell'acetilderivato di quest'ultimo,

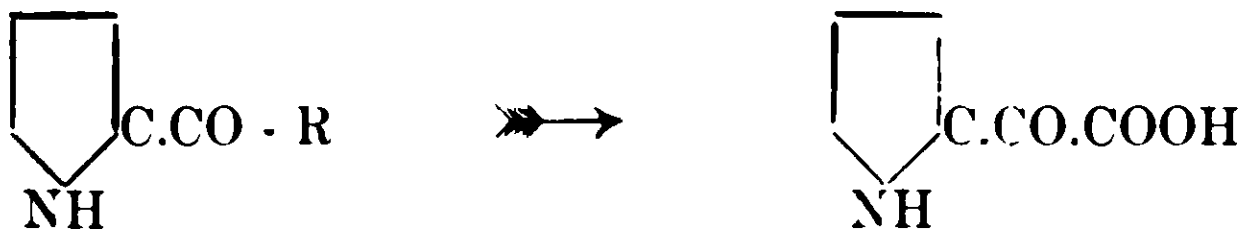
Magnanini interpreta tale risultato ammettendo che avvenga prima l'eliminazione dell'acetile e poi l'ossidazione del metilchetolo risultante

$$C_6H_4\langle C(CO.CH_3)=C.CH_3 ; NH \rangle + 3O + H_2O = C_6H_4\langle COOH ; NH.CO.CH_3 \rangle + CH_3.COOH$$

Credo più possibile invece che l'ossidazione suddetta si svolga nel seguente modo:

$$C_6H_4\langle C.COR=C.CH_3 ; NH \rangle \rightarrow \left[C_6H_4\langle CO.CO.R ; NH.CO.CH_3 \rangle \right] \rightarrow C_6H_4\langle CO.COO.R ; NH.CO.CH_3 \rangle$$

$$\rightarrow C_6H_4\langle CO\,OH ; NH.CO.CH_3 \rangle$$

analogamente cioè a quanto avviene non solo con gli alchilpirrilchetoni, ma anche col dipirroile:

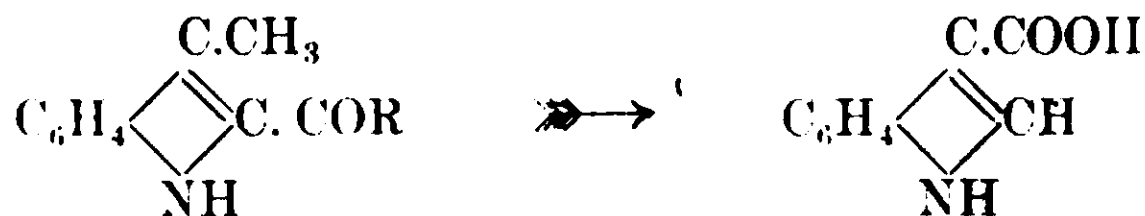
$$(C_4H_3NH)C\text{-}CO.CO.C(C_4H_3NH)$$

i quali tutti conducono all'acido α-chetocarbonico:

$$(C_4H_3NH)C.CO\text{-}R \rightarrow (C_4H_3NH)C.CO.COOH$$

come altrove ho dimostrato ([4]).

([1]) Journal of Chem. Soc. 1880, 752.
([2]) Berichte, XIV, 885.
([3]) loc. cit.
([4]) Gazzetta Chim. Italiana 40, II, 353 (1910): 41. I, 248 (1911); 42, II 257, (1912). Vedi anche Ciamician e Dennstedt, ibidem 13, 455 (1883).

Io ho già fatto qualche tentativo per isolare tali eventuali prodotti intermedii, e mi riservo di ritornare in altro lavoro sui dettagli di questa ossidazione.

Impiegai invece la potassa fusa nell'ossidazione degli α-acil-β-metilindoli ed ottenni in questo caso l'acido indolcarbonico:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}C.CH_3\\ \rangle C.COR\\ NH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\langle\begin{matrix}C.COOH\\ \rangle CH\\ NH\end{matrix}$$

Inoltre di qualche termine ho preparato il derivato argentico, ed ho tentato la preparazione del fenilidrazone o dell'ossima.

Tutti i chetoni da me impiegati offrono una grande resistenza all'azione sia della fenilidrazina che dell'idrossilamina anche facendo uso di soluzioni concentrate del prodotto in esame.

Avendo in corso tuttavia un lavoro sulla fenilidrazina, come solvente crioscopico, ho potuto osservare che anche essi, come altri che praticamente mostrano di non fornire il prodotto di condensazione, conducono a degli abbassamenti del punto di congelamento, che sono il doppio rispetto a quelli che competono al prodotto chetonico, e quindi il peso molecolare è circa la metà del teorico.

La condensazione cioè con la fenilidrazina avviene ugualmente con qualunque termine, ed i risultati negativi nell' isolamento dei fenilidrazoni sono da attribuirsi evidentemente alla loro maggiore o minore stabilità rispetto alla successiva azione idrolizzante dell' acqua [1].

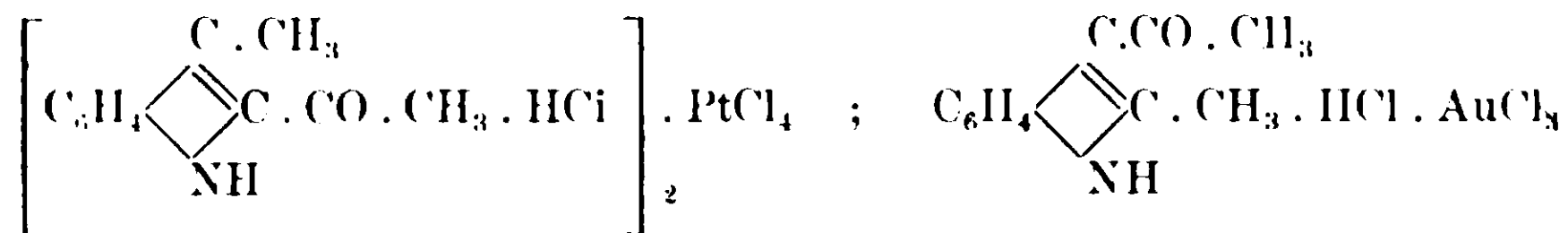
Un altro lato di studio infine per alcuni tra i suddetti acilderivati mi è stato fornito dal loro comportamento come basi deboli.

Si sciolgono facilmente in acido cloridrico concentrato e riprecipitano, inalterati, solo nel caso che si aggiunga molta acqua: in un acido che abbia una concentrazione del 20 % sono ancora sufficentemente solubili.

In queste condizioni forniscono dei precipitati con la maggior parte dei reattivi degli alcaloidi, come l' ioduro doppio di bismuto e di potassio, il bicromato potassico, il cloruro di platino ed il cloruro d' oro.

[1] Questa parte verrà trattata estesamente in una prossima nota.

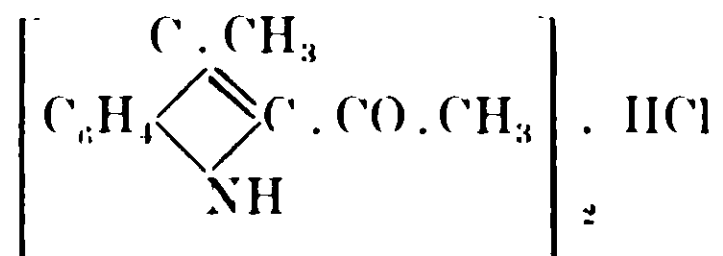
Con questi due ultimi, operando con soluzioni di HCl concentrato e servendomi anche di esso come liquido di lavaggio dei precipitati ottenuti, ho potuto isolare ed analizzare dei cloroplatinati, corrispondenti alle formole normali:

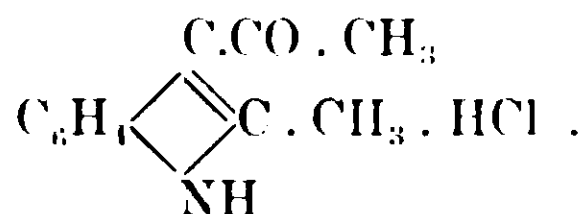
$$\left[C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C.CH_3 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ NH \end{matrix} \right\rangle C.CO.CH_3.HCl \right]_2 .PtCl_4 \quad ; \quad C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C.CO.CH_3 \\ \\ NH \end{matrix} \right\rangle C.CH_3.HCl.AuCl_3$$

Inoltre sciogliendo il chetone in etere anidro e saturando con una corrente pura e secca di HCl, di alcuni ne ho potuto isolare ed analizzare i rispettivi cloridrati. Essi sono cristallini, ma lasciati all' aria sfioriscono per dare, dopo poco tempo, il chetone inalterato di partenza.

Queste proprietà debolmente basiche di questi derivati dell' indolo a quanto è a me noto, non erano finora state messe in evidenza e nel trattato del Beilstein dei soli due termini a funzionalità chetonica finora conosciuti: l' α-metil-β-acetilindolo, e l' α-acetil β-metilindolo, solo del primo è detto che si scioglie in acido cloridrico concentrato, ma nè il cloridrato, nè alcun sale doppio era stato ottenuto.

Lo stesso si può dire dell' indolo libero, come dei tre indoli isomeri monometilici dei quali ho fatto ultimamente [1] una trattazione a parte.

Il cloridrato del C-acetilscatolo corrisponde a quello di un dimero:

$$\left[C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C.CH_3 \\ \\ NH \end{matrix} \right\rangle C.CO.CH_3 \right]_2 .HCl$$

e si differenzia in questo con l' isomero del metilchetolo che dà un cloridrato normale:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C.CO.CH_3 \\ \\ NH \end{matrix} \right\rangle C.CH_3.HCl\ .$$

La stessa polimerizzazione avviene con lo scatolo, mentre il metilchetolo fornisce un cloridrato a molecola semplice [2]. Si potrebbe

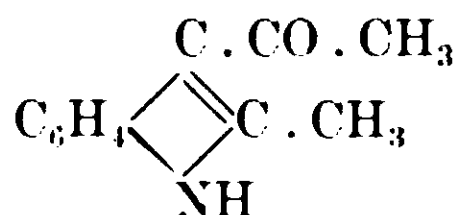
[1] Gazz. chim. ital. 43, 1, 385 (1913).

[2] B. Oddo, ibidem.

quindi pensare ad un carattere peculiare dei due prodotti α e β sostituiti dell' indolo e siccome quest' ultimo dà pure un cloridrato con molecola doppia dell' indolo, ne risulta anche da questo punto, un nuovo rapporto fra i termini di una delle due coppie di cui ho detto precedentemente cioè fra l' indolo e lo scatolo.

PARTE SPERIMENTALE

α-metil-β-acetilindolo (C. acetilmetilchetolo)

$$C_6H_4\langle\diamond\rangle \quad \begin{matrix} C.CO.CH_3 \\ C.CH_3 \\ NH \end{matrix}$$

Per ottenere questo composto si prepara anzitutto il magnesilmetilchetolo, secondo le indicazioni date nel mio lavoro citato avanti, e poi si aggiunge a poco a poco, operando al riparo dell' umidità e raffreddando il pallone dove deve compiersi la reazione, la quantità equimolecolare di clorùro di acetile diluito con etere anidro.

Terminata l'aggiunta di quest' ultimo, si riscalda a ricadere, a. b. m. per circa un' ora, poi si lascia raffreddare e si tratta con ghiaccio. L' α-metil-β-acetilindolo, essendo poco solubile in etere si separa nella maggior parte, rimanendo in sospensione fra i due strati formatisi: l' acquoso e l' etereo. Esso si mostra già abbastanza puro, liberandosi facilmente da quel po' di α-metilindolo che può ripristinarsi, data la facilità di soluzione di quest' ultimo in etere. Separati i due strati si esauriscono con altro etere le acque, precedentemente neutralizzate, e così da tutta la parte eterea si ottiene, per concentrazione dell' altro prodotto che purificato dalla benzina si ha in aghi incolori a p. f. 196°. Rendimento del 86 % sull' α-metilindolo impiegato. Specialmente a freddo è poco solubile oltre che nell' acqua e nell' etere anche nel benzolo; si scioglie facilmente nell' alcool e nell' acetone.

Gr. 0,2508 di sostanza diedero gr. 0,7046 di CO_2 e gr. 0,1528 di H_2O.

Calcolato per $C_{11}H_{11}NO$: C 76,30 ; H 6,36

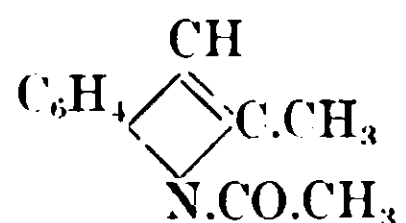
Trovato % : C 76,61 ; H 6,76

Resiste all'azione degli idrati alcalini caldi, mostrandosi così identico al prodotto di Jackson, ripreparato poi da E. Fischer.

Si scioglie abbastanza in acido cloridrico diluito, facilmente in quello concentrato.

In acido solforico concentrato il C-acetilmetilchetolo vi si scioglie pure a freddo, impartendo una colorazione appena giallo-paglierina; col riscaldamento compare una colorazione giallo-viola.

Nell'intento di potere ottenere il vero acetilmetilchetolo:

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH \\ N.CO.CH_3 \end{matrix} \rangle C.CH_3$$

in un'altra preparazione ho aggiunto il cloruro di acetile, raffreddando prima fortemente il magnesilderivato dell'α-metilindolo e poi dopo aver agitato per bene, ho lasciato il tutto in riposo per circa dodici ore in modo da far raggiungere, a poco a poco, la temperatura dell'ambiente: il precipitato giallo-rossastro formatosi fin da principio, passò gradatamente al rosso cupo. Trattato prima con ghiaccio e neutralizzato si distillò l'etere; il prodotto residuale poi venne distillato a vapor d'acqua, ma la distillazione non diede che piccole quantità di α-metilindolo rimasto inalterato, assieme a quantità pure piccole di α-metil-β-acetilindolo, mentre la parte principale di quest'ultimo l'ho ottenuta dalle acque madri che filtrai ancora calde.

Cloridrato dell'α-metil-β-acetilindolo. — Si forma facendo passare una corrente di acido cloridrico gassoso puro e secco sul C-acetilmetilchetolo in parte disciolto e in parte in sospensione nell'etere anidro, raffreddato con ghiaccio. Con la saturazione anche la parte del chetone rimasta indisciolta e che prima era cristallina si trasforma in una polvere a piccoli grumi, bianca, che tende a disciogliersi.

Separata per filtrazione sotto campana in presenza di acido solforico e messa ad asciugare nel vuoto su ossido di calcio e paraffina, all'analisi diede i seguenti risultati:

1°) Sostanza impiegata gr. 0,2982 richiesero per la neutralizzazione cc. 14,02 di KOH $n/_{10}$ corrispondenti a gr. 0,051188 di HCl;

2°) Sostanza impiegata gr. 0,2385 : KOH $n/_{10}$ cc. 11,32 = gr. 0,041173 di HCl.

Calcolato per $C_{11}H_{11}NO . HCl$: 17,39.

Trovato %: I. - HCl 17,16 ; II. - 17,26.

La parte eterea messa ad evaporare nel vuoto diede come residuo una discreta quantità di polvere fina bianca. È costituita pure di cloridrato di C-acetilmetilchetolo come mostra la seguente analisi:

Sostanza impiegata gr. 0,1268: KOH $n/_{10}$ cc. 5,92 = gr. 0,021584 di HCl.

Calcolato per $C_{11}H_{11}NO + HCl$: HCl 17,39.

Trovato $^0/_0$: HCl 17,02.

Lasciato all'aria il cloridrato così ottenuto sfiorisce facilmente per dare, dopo poco tempo, il chetone inalterato.

Cloroaurato: $C_{11}H_{11}ON.HCl.AuCl_3$. — L'ho preparato aggiungendo alla soluzione in acido cloridrico concentrato del chetone, del cloruro d'oro disciolto pure in acido cloridrico. In questo modo si forma un precipitato fioccoso giallo che raccolto su un po' di lana di vetro, ben pigiata, filtrando alla pompa, venne lavato con soluzione acquosa satura di acido cloridrico.

Messo ad asciugare nel vuoto su ossido di calcio, s'imbrunisce intorno a 135° per fondere con decomposizione a 158°.

Sostanza impiegata gr. 0,2325: Au gr. 0,0888.

Calcolato per $C_{11}H_{12}ON.AuCl_3$: Au 38,43.

Trovato $^0/_0$: Au 38,19.

Si scioglie facilmente nell'alcool, ma non si riesce a cristallizzarlo senza decomporlo. Trattato con acqua, il cloruro d'oro passa in soluzione e rimane il chetone inalterato.

Cloroplatinato: $(C_{11}H_{11}ON.HCl)_2PtCl_4$. Si ottiene come precipitato fioccoso colorato in giallo aggiungendo alla soluzione in acido cloridrico concentrato del chetone una soluzione acquosa satura di cloruro platinico.

Lavato con acido cloridrico concentrato ed asciugato, all'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,2057 diedero gr. 0,0537 di Pt.

Calcolato per $C_{22}H_{24}O_2N_2Cl_6Pt$: Pt 25 76.

Trovato $^0/_0$: Pt 26,00.

Facendo il lavaggio con acqua viene idrolizzata. Col riscaldamento incomincia ad annerirsi al di sopra di 170° per fondere con decomposizione a 195°.

La soluzione cloridrica del chetone dà poi le seguenti reazioni:

Con *acido fosfotungstico* un precipitato bianco:

con *ioduro di cadmio e di potassio* un precipitato bianco che poco dopo diventa grigio marrone;

con *ioduro di bismuto e di potassio* un precipitato giallo-sporco;

con *bicromato potassico* un precipitato verde-bruno.

β-metil-N-acetiliodolo (N-acetilscatolo)

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C.CH_3 \\ \quad\searrow CH \\ N.CO.CH_3 \end{matrix}\right.$$

Questo corpo non ancora conosciuto ed isomero del precedente si forma nelle migliori condizioni secondo il seguente processo:

Preparato il magnesilscatolo lo si raffredda con ghiaccio ed indi vi si aggiunge a poco a poco ed agitando, la quantità equimolecolare di cloruro di acetile diluito con etere anidro. Ogni goccia di cloruro di acetile dà luogo a un torbido giallo che, in sul principio si scioglie, in seguito si separa una polverina che è la parte minerale. Si lascia in riposo per circa dodici ore in luogo freddo, poi si tratta con ghiaccio, si neutralizza esattamente ed infine distillato prima l'etere, si continua la distillazione a vapor d'acqua. Separando le acque che distillano in porzioni diverse, si ottengono dei depositi di sostanza cristallina, i cui punti di fusione variano da 40° a 80° (sostanza A.).

Le ultime porzioni, mostrano un punto di fusione intorno ai 140° (sostanza B.).

Sostanza A. — Le prime porzioni ottenute a p. di fus. tra i 40°-80°, vengono riunite e cristallizzate da acqua e poco alcool: si depositano dei bei aghi bianchi a p. di f. costante di 68°, e sono costituite da acetilscatolo come mi ha mostrato l'analisi e la determinazione del peso molecolare.

Sostanza impiegata gr. 0,2090: CO_2 gr. 0,5846; H_2O gr. 0,1267.

Calcolato per $C_{11}H_{11}NO$: C 76,30; H 6,36.

Trovato %: C 76,28; H 6,73.

Il peso molecolare venne determinato crioscopicamente impiegando come solvente il benzolo.

	Concen. %	Abb. term.	P. M. Trovato	Calcolato
1°	1,50	0°,463	178,18	173,09
2°	2,99	0°,880	182,36	—

A dimostrare che questo acetilscatolo ha l'acile attaccato all'azoto vale il trattamento con potassa e con soluzione di nitrato di argento.

La sua soluzione alcoolica infatti per aggiunta di idrato potassico al 50 % dà già a freddo odore di scatolo, che aumenta di molto facendo bollire a ricadere per circa mezz'ora. Distillando in seguito a vapor d'acqua, passa unicamente dello scatolo che ho riconosciuto oltre che dal suo odore caratteristico e dal suo punto di fusione anche dalla sua combinazione con acido picrico.

Le acque alcaline rimaste nel pallone a distillare, acidificate con acido solforico e distillate di nuovo, dànno portando a secco il distillato, previa neutralizzazione con carbonato sodico, l'odore caratteristico dell'etere acetico per aggiunta di acido solforico ed alcool.

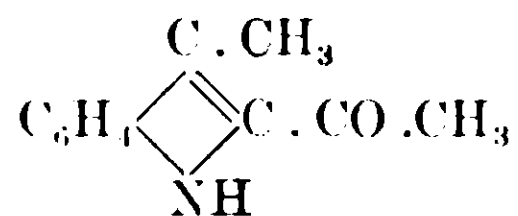
Trattando poi la soluzione in acqua bollente dell'acetilcomposto con nitrato di argento ed una goccia di ammoniaca, non si ottiene nessun precipitato, come dovrebbe avvenire se l'idrogeno imminico fosse ancora libero, si ha invece solo una piccola riduzione.

L'n-acetilscatolo è discretamente solubile in acqua bollente, molto in alcool; si scioglie facilmente anche a freddo, in etere, in benzolo, in ligroina, un po' meno in etere di petrolio.

È insolubile in acido cloridrico anche concentrato, vi si scioglie a caldo con decomposizione in scatolo; in acido solforico concentrato si scioglie a freddo colorandolo in giallo; per riscaldamento compare una bella colorazione rosso porpora.

Sostanza B. — È la porzione avente il punto di fusione intorno ai 140° e che passa per ultimo nella distillazione a vapor d'acqua. Cristallizzato da alcool metilico acquoso si ha in aghetti splendenti, bianchi a p. di fus. 146°, e di essa mi occupo qui appresso.

β-metil-α-acetiliodolo (C.acetilscalolo)

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C.CH_3 \\ \| \\ C.CO.CH_3 \\ NH \end{matrix}$$

Questo composto si forma come prodotto quasi unico della reazione fra cloruro di acetile e magnesilscatolo, operando però ad

una temperatura più elevata di quella che si richiede per la preparazione del suo isomero: il β-metil-N . acetilindolo.

A questo scopo ho agito nel seguente modo: ottenuto il magnesilscato distillai, lavorando al riparo dell'umidità, l'etere di cui mi era servito nella preparazione; rimase così il magnesilderivato libero che raffreddai con acqua corrente. Aggiunsi allora, a poco a poco, un piccolo eccesso della quantità equimolecolare di cloruro di acetile e poi riscaldai per due ore tenendo immerso il pallone nell'acqua bollente. Ottenni una massa colorata in giallo sporco che venne trattata prima con ghiaccio per disagregarla, poi neutralizzata e distillata a vapor d'acqua. Le piccole quantità di N . acetilscatolo passano nelle prime porzioni del distillato, assieme a tracce di scatolo che si ripristina, mentre il prodotto principale che distilla più difficilmente, fonde nelle diverse frazioni raccolte fra 120°-146°.

È insolubile o quasi in acqua fredda, abbastanza solubile in etere etilico, poco in etere di petrolio, facilmente in alcol ed acetone.

Cristallizzato dall'etere di petrolio si ottiene in lunghi e fini aghi di aspetto di lanugine a p. di fus. 146°,5.

Rendimento dell'82 $^0/_0$ sullo scatolo impiegato.

A differenza del composto precedente resiste all'azione degli alcali bollenti. La sua soluzione in acqua calda dà per aggiunta di nitrato di argento e di una goccia di ammoniaca un precipitato giallastro che però subito annerisce per riduzione.

In acido solforico concentrato e freddo, vi si discioglie con colorazione giallo-arancio, riscaldando compare come per l'isomero all'azoto dello scatolo una bella colorazione rosso-porpora.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,2091: CO_2 gr. 0,5849; H_2O gr. 0,1229.

Calcolato per $C_{11}H_{11}NO$: C 76,30; H 6,36.

Trovato $^0/_0$: C 76,28; H 6,53.

Corrisponde quindi al β-metil-α-acetilindolo che Magnanini [1] ottenne facendo reagire quest'ultimo col cloruro di acetile in presenza di cloruro di zinco.

Si forma anche per azione di un eccesso di anidride acetica sullo scatolo in tubi chiusi, ma il rendimento in questo caso è molto

(1) l. c.

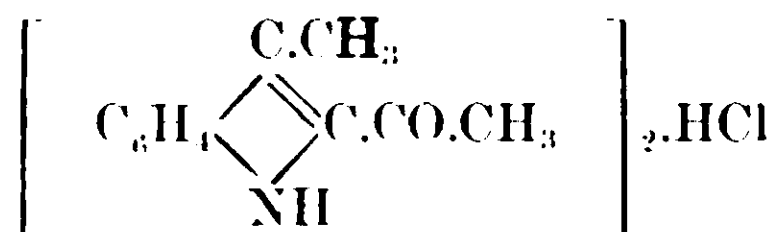
scarso e diventa ancora minore se si sostituisce all'anidride acetica il cloruro di acetile e si operi alla pressione ordinaria.

Cloridrato del β-metil-α-acetilindolo. — Il C-acetilscatolo si mostra meno basico del corrispondente isomero al carbonio del metilchetolo.

In acido cloridrico anche concentrato vi si discioglie meno facilmente impartendo una colorazione gialla che ricorda quella delle soluzioni acquose di acido picrico, ed i reattivi generali degli alcaloidi forniscono reazioni meno nette.

Saturando con acido cloridrico gassoso e secco la soluzione satura a freddo in etere anidro del chetone, si separa il cloridrato cristallino colorato in giallo, colorazione che assume pure l'etere nel quale solvente è abbastanza solubile.

Sia la parte insolubile che il residuo ottenuto per evaporazione nel vuoto dell'etere, all'analisi hanno dato numeri che corrispondono ad un cloridrato di un dimero:

$$\left[C_6H_4 \langle \begin{matrix} C.CH_3 \\ \| \\ C.CO.CH_3 \\ NH \end{matrix} \right]_2 .HCl$$

differenziandosi anche in questo con l'isomero del metilchetolo che dà come si è visto, un cloridrato normale.

1. Sostanza impiegata gr. 0,2256 richiesero per la neutralizzazione cc. 6,20 di KOH $n/_{10}$ pari a gr. 0,022605 di HCl.

2. Sostanza impiegata gr. 0,3202 : HCl gr. 0,031212.

	Trovato %		Calcolato per	
	I	II	$(C_{11}H_{11}NO)_2.HCl$	$C_{11}H_{11}NO.HCl$
HCl	10,02	9,75	9,52	17,39

Il cloridrato del β-metil-α-acetilindolo sfiorisce facilmente lasciato all'aria con scomparsa contemporanea della colorazione gialla, per dare il prodotto inalterato di partenza.

Le reazioni che ho ottenuto con alcuni dei reattivi degli alcaloidi sono le seguenti:

Con *acido fosfotungstico* un precipitato bianco-sporco che dopo poco tempo vira al giallo:

con *ioduro doppio di bismuto e di potassio* un debole precipitato violaceo e poco dopo grigio;

con *bicromato di potassio* un debole precipitato bianco giallastro.

Il *cloruro d'oro* se è in soluzione di acido cloridrico, molto concentrata, dà quasi subito un precipitato giallo; se la soluzione invece non è sufficentemente satura, solo dopo qualche tempo si forma un intorbidamento.

Cloroplatinato: $(C_{11}H_{11}ONHCl)_2PtCl_4$. — L'ho ottenuto come precipitato polverulento, giallo versando una soluzione cloridrica di cloruro platinico sulla soluzione in acido cloridrico concentrato del C-acetilscatolo preparata sul momento. Raccolto su lana di vetro, ben pigiata, lavato con poco acido cloridrico concentrato ed asciugato su ossido di calcio nel vuoto, diede all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,1800: Pt gr. 0,0456.

Calcolato per $C_{22}H_{24}O_2N_2PtCl_6$: Pt 25,76.

Trovato %: Pt 25,33.

Nella seguente tabella riunisco alcune proprietà dei quattro acetilmetilindoli:

Acetilmetilindoli. Formola : $C_{11}H_{11}ON$

	p. f.	p. e.	con KOH	in HCl	in H_2SO_4	con i reattivi degli alcaloidi
N acetil-α-metilindolo	—	200-210° a 4 cm.	si scinde in metilchetolo e $CH_3.COOH$	insolubile	solubile	—
β-acetil-α-metilindolo	196°	—	rimane indecomposto	facilm. solubil. soluz. incolora	solubile: coloraz. giallo-paglierina a fr. ; giallo-viola a caldo	la soluzione cloridrico fornisce dei precip.
N-acetil-β-metilindolo	68°		si scinde in scatolo e CH_3COOH	insolubile	solubile : colorazione gialla a fr. ; rosso-porpora a c.	—
α-acetil-β metilindolo	146°,5		rimane indecomposto	solubile : colorazione gialla	solubile : colorazione giallo-arancio a fr. ; sosso-porpora a c.	la soluzione cloridrica fornisce dei precipitati

N. propionil-β-metilindolo (n.propionilscatolo) (I).

α-propionil-β-metilindolo (C.propionilscatolo) (II).

$$\text{I)}\quad C_6H_4\begin{matrix} C.CH_3 \\ \diagup\!\!\diagdown CH \\ N.CO.CH_2.CH_3 \end{matrix} \qquad \text{II)}\quad C_6H_4\begin{matrix} C.CH_3 \\ \diagup\!\!\diagdown C.CO.CH_2.CH_3 \\ NH \end{matrix}$$

Si formano nelle stesse condizioni dei due omologhi inferiori isomeri, per azione del cloruro di propionile sul magnesilscatolo.

La separazione avviene frazionando per distillazione a vapor d'acqua. L'n-derivato cristallizzato da acqua e poco alcool fonde a 45°.

Trattando la sua soluzione alcoolica con idrato potassico al 50 % anche a freddo si sente marcatamente l'odore di scatolo e la decomposizione diviene completa per leggero riscaldamento.

La soluzione in acqua bollente non fornisce alcun precipitato per aggiunta di nitrato di argento e di una goccia di ammoniaca.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,2134 : CO_2 gr. 0,6011 ; H_2O gr. 0,1390

Calcolato per $C_{12}H_{13}ON$: C 77,00 ; H 6,96.

Trovato % : C 76,81 ; 7,23.

Il C-derivato fonde a 161°, dopo averlo purificato dall'etere di petrolio in presenza di poca ligroina. Contrariamente al suo isomero resiste all'azione degli alcali, e fornisce un derivato argentico.

Sostanza impiegata gr. 0,2552 : CO_2 0,7214 ; H_2O gr. 0,1665.

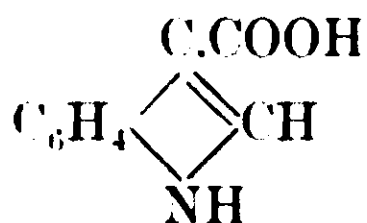
Calcolato per $C_{12}H_{13}ON$: C 77,00 ; H 6,96.

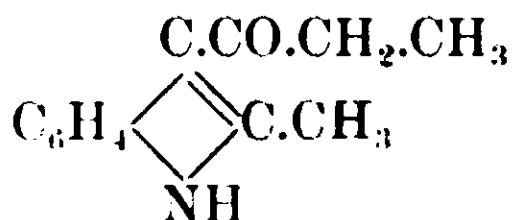
Trovato : C 77,09 ; H 7,21.

Fuso con potassa fornisce l'acido β-indolcarbonico. L'operazione venne eseguita aggiungendo, a poco a poco, ed agitando gr. 2,5 di α-propionil-β-metilindolo a gr. 54 di idrato potassico, mantenuto fuso in un crogiuolo di argento. Ho continuato il riscaldamento fino a fare scomparire tutto l'olio nerastro che si era formato sulla massa fusa; poi dopo aver lasciato raffreddare, ho trattato con acqua, ho acidificato con acido solforico diluito ed ho esaurito ripetutamente, ed operando in fretta, con etere. Concentrando l'etere rimane un discreto residuo bruno, ad odore indolico, che venne sciolto in etere acetico, sbattuto per qualche tempo con carbone animale e filtrato.

Il liquido filtrato aggiunto ad etere di petrolio dà una sostanza quasi bianca, cristallina che purificata con lo stesso processo, fonde

in tubetto chiuso con decomposizione a 213°-14°, punto di fusione che corrisponde a quello dell'acido β-indolcarbonico:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C.COOH \\ \| \\ CH \\ NH \end{matrix}\right.$$

α-metil-β-propionilindol (C-propionilmetilchetolo)

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C.CO.CH_2.CH_3 \\ \| \\ C.CH_3 \\ NH \end{matrix}\right.$$

L'ho ottenuto aggiungendo gr. 4,6 di cloruro di propionile a gr. 15,8 di magnesilmetilchetolo e riscaldando poi a ricadere per un'ora. Dopo il solito trattamento con ghiaccio, essendo come il suo omologo inferiore poco solubile in etere, si separa in parte, rimanendo fra i due strati: l'acquoso e l'etereo. Si neutralizza la parte acquosa, e si estrae con etere; tutta la parte eterea per concentrazione fornisce dell'altro C-propionilmetilchetolo.

Per purificarlo lo si cristallizza prima dall'alcool ed acqua, poi dal benzolo in presenza di carbone animale. Si ottengono dei bei cristalli bianchi a p. di f. 194°, che resistono all'azione degli alcali e forniscono, nelle solite condizioni, un derivato argentico.

Sostanza impiegata gr. 0,2152 : CO_2 gr. 0,6094 : H_2O gr. 0,1416

Calcolato per $C_{12}H_{13}ON$: C 77,00 ; H 6,96.

Trovato %: 73,23 ; H 7,31.

L'α-metil-β-propionilindolo è solubile in alcool e benzolo; poco solubile in etere etilico, meno in ligroina, quasi insolubile in etere di petrolio. Nell'acqua anche bollente è poco solubile.

Di questo prodotto ho tentato diverse volte di preparare sia l'ossima che il fenilidrazone, ma sempre con risultati negativi.

Allora ho voluto fare delle determinazioni crioscopiche in fenilidrazina, che ho studiato contemporaneamente come solvente crioscopico, ed ho ottenuto i seguenti numeri: (K crioscopica della fenilidrazina = 58,59).

	C %	Abb. term.	Trovato	Calcolato
1°)	0,1360	0°,098	81,30	171,10
2°)	0,2095	0°,144	85,30	—

che corrispondono sensibilmente alla metà del peso molecolare teorico.

Ossidazione dell'α-metil-β-propionilindolo con permanganato di potassio.

Ho già ricordato come sia il metilchetolo che il suo derivato acetilico al C, forniscono per ossidazione con permanganato potassico l'acido acetilortoamidobenzoico.

Ciò ho potuto confermare con l'ossidazione dell'α-metil-β-propionilindolo avendo ottenuto pure l'amidoacido suddetto.

Gr. 4,15 di permanganato di potassio, disciolti a caldo in 250 cc. di acqua, vennero aggiunti, a poco a poco, a gr. 2,5 di C-propionilmetichetolo, in parte disciolto, in parte sospeso in 250 cc. di H_2O, tenuta ad incipiente ebollizione.

La decolorazione avviene istantaneamente, cosichè, terminata l'aggiunta del permanganato, ho continuato a riscaldare solo per pochi minuti, indi dopo completo raffreddamento filtrai ed esaurii con etere il liquido filtrato, previa acidificazione con acido solforico diluito. Ottenuto l'estratto etereo, lo agitai per alcune volte con soluzione concentrata di carbonato sodico; da questo infine per acidificazione e nuova estrazione con etere ottenni un residuo solido solubile in alcool, etere ed acido acetico, che cristallizzato da quest'ultimo solvente , assieme a poca acqua. si presenta in piccole lamine a p. di f. 182-83°.

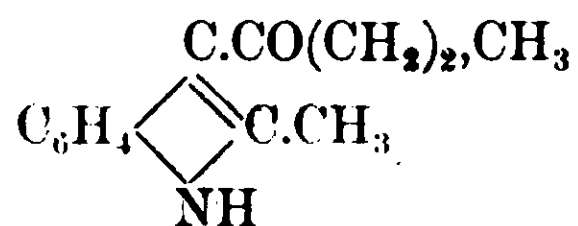
Aggiungendo del nitrato di argento alla soluzione acquosa del sale ammoniacale ottenuto evaporando nel vuoto la soluzione in ammoniaca dell'acido, si ottiene un precipitato biancastro che raccolto sul filtro e lavato ripetutamente con poca acqua, e poi lasciato ad asciugare nel vuoto diede dei numeri che corrispondono per l'acido acetilortoamidobenzoico,

Sostanza impiegata gr. 0.2012 diedero gr. 0,0753 di Ag.

Calcolato per $C_9H_8NO_3Ag$: Ag, 37,76

Trovato $^0/_0$: Ag. 37,12:

α-metil-β-butirrilindolo (C-butirrilmetilchetolo)

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C.CO(CH_2)_2,CH_3 \\ \\ NH \end{matrix} \rangle C.CH_3$$

Questo composto l'ho ottenuto per azione del cloruro di butirile sul magnesilmetilchetolo. Le condizioni d'esperienza sono analoghe

alle preparazioni degli omologhi inferiori che ho già descritto. Per purificare il prodotto grezzo che si ottiene, lo si cristallizza dal benzolo in presenza di carbone animale, così si ottiene cristallino bianco con tendenza ad ingiallire se lasciato all'aria, a p. di fus. 157-158°.

Un dosaggio di azoto diede i seguenti numeri:

Sostanza impiegata gr, 0,2096: N cc. 11,60 a 18° e 749 mm. di pressione.

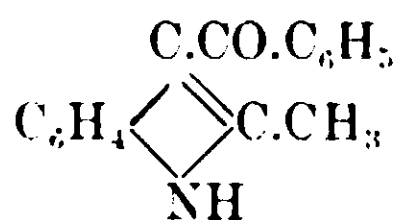
Calcolato per $C_{13}H_{15}ON$: N 6,90

Trovato °/₀ : 6.77.

Il C-butirrilmetilchetolo è poco solubile in ligroina, quasi insolubile in etere di petrolio; si scioglie invece oltre che nella benzina anche nell'alcool.

Resiste all'azione degli alcali e la sua soluzione in acqua bollente, dove è poco solubile, precipita per aggiunta di nitrato di argento e di una goccia di ammoniaca.

α-melil-β-benzoilindolo (C-benzoilmetilchetolo)

$$C_6H_4\left\langle \begin{matrix} C.CO.C_6H_5 \\ \| \\ NH \end{matrix} \right\rangle C.CH_3$$

Si forma per azione del cloruro di benzoile sul magnesilmetilchetolo e facendo bollire a ricadere per un'ora. Dopo il solito trattamento con ghiaccio ed estrazione con etere, si ottiene, purificato prima dall'alcool e poi dal benzolo in presenza di carbone animale, a p. f. 181° e sotto forma di aghi bianchi.

Sostanza impiegata gr. 0,1209; CO_2 gr. 0,3614 ; H_2O gr. 0,0640

Calcolato per $C_{16}H_{13}ON$; C 81,70; H 5,53

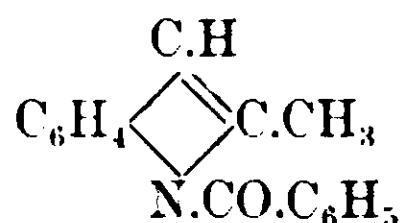
Trovato °/₀ : C 81,52 : H 5.80

Anche il C-benzoilmetilchetolo è poco solubile in ligroina, quasi insolubile in etere di petrolio, resiste all'azione degli alcali e fornisce un derivato argentico.

Facendo agire il cloruro di benzoile diluito con etere anidro sul magnesilmetilchetolo raffreddato con ghiaccio e poi lasciando il tutto a sè per 24 ore allo scopo di poter ottenere il derivato all'azoto, ho notato che, anche in queste condizioni, si forma il derivata al -C- come prodotto principale. Se si neutralizza però esattamente, dopo

aver scomposto con ghiaccio il prodotto della reazione, e si distilla a vapor d'acqua frazionando con cura (in provette), allora nelle porzioni passa un po' di α-metilindolo che si è ripristinato, e subito dopo si ottiene una piccola quantità di un prodotto bianco a p. di fus. a 81° che rimane costante cristallizzandolo dall'alcool.

Essa con tutta possibilità corrisponde all'N-benzoilmetilchetolo :

$$C_6H_4\langle\,C.H\,\rangle C.CH_3 \quad N.CO.C_6H_5$$

identico a quello ottenuto da E Fischer e Vagner [1] per azione del cloruro di benzoile in presenza di cloruro di zinco sull'α-metilindolo. Su di esso non ho creduto di insistere dato il rendimento molto scarso.

Pavia — Istituto di Chimica generale dell'Università. Luglio, 1913.

Eterificazione di o-ossiazocomposti.

Nota III. di G. CHARRIER e G. FERRERI.

Nella presente nota descriviamo nitrati di eteri di arilazoβnaftoli, dei quali alcuni erano stati descritti in una precedente memoria [2]. Essi si preparano aggiungendo una soluzione eterea di acido nitrico [3] in piccolo eccesso alle soluzioni eteree degli eteri, e formano in generale sostanze ben cristallizzate, contenenti due molecole di acido nitrico [4], quasi insolubili nell' etere in presenza di acido

(1) Berichte, 20, 817, (1887).

(2) G. Charrier e G. Ferreri, Sul meccanismo di formazione e di scissione degli ossiazocomposti, G. *43* II, 148 (1913).

(3) Questa soluzione si può preparare facilmente aggiungendo ad etere ben raffreddato in ghiaccio circa il 20 % di acido nitrico (D = 1,48).

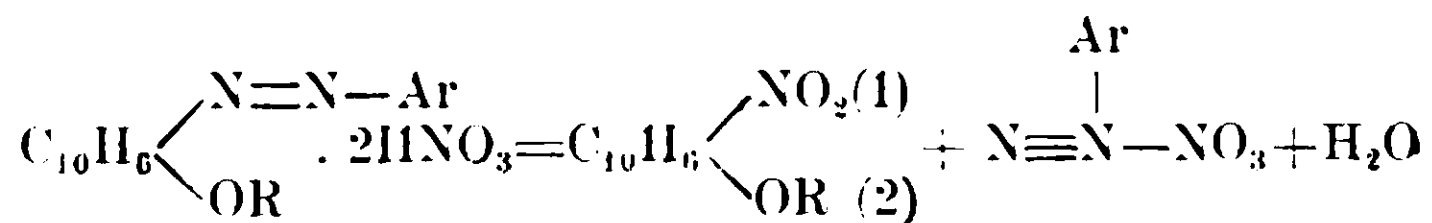
(4) Rimane dunque stabilito che gli eteri degli arilazoβnaftoli funzionano generalmente da basi biacide, combinandosi con due molecole di acido cloridrico o di acido nitrico per formare rispettivamente i cloridrati e i nitrati.

I cloridrati, descritti nella Nota I. G. *42*, II, 117 (1912) come monocloridrati, vennero ottenuti lasciando a sè per qualche tempo i bicloridrati nel vuoto. È dubbio se in queste condizioni si elimini una molecola di

nitrico, facilmente ottenibili allo stato puro. Sono in generale molto solubili nell'alcool decomponendosi in parte, discretamente solubili nel cloroformio, poco nell'etere, nel benzolo e nella ligroina. Per la maggior parte cristallizzano bene dal cloroformio, alcuni si possono cristallizzare anche dal benzolo. Si sciolgono inalterati nell'acido nitrico diluito, mentre sono decomposti dall'acqua lentamente in acido nitrico e nell'etere da cui derivano.

Stabili all'aria, si possono conservare anche per lungo tempo: talora però danno luogo a decomposizioni spontanee, quale quella che fu osservata nel caso del nitrato dell'etere etilico del fenilazoβnaftol.

Generalmente hanno una stabilità molto maggiore dei cloridrati, non perdono acido nitrico all'aria od anche nel vuoto (mentre i cloridrati in queste condizioni perdono facilmente acido cloridrico) e sono finora i soli sali di ossiazocomposti, di cui si sia potuto eseguire l'analisi elementare, nonchè la determinazione del peso molecolare. I nitrati degli eteri degli arilazoβnaftoli, a differenza dei cloridrati (1), presentano un punto di fusione ben determinato: la sostanza fusa però per raffreddamento non ridà il nitrato, ma si mostra invece costituita dalla miscela equimolecolare di due altre sostanze, l'etere dell'1-nitro-2naftol e il nitrato dell'arildiazonio, corpi che si formarono secondo l'equazione seguente:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N=N-Ar \\ OR \end{matrix}\right. .\ 2HNO_3 = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} NO_2(1) \\ OR\ (2) \end{matrix}\right. + \begin{matrix} Ar \\ | \\ N\equiv N-NO_3 \end{matrix} + H_2O$$

Se si porta la temperatura al disopra del punto di fusione, o si riscalda rapidamente il nitrato in quantità rilevante sino al punto

acido cloridrico, formandosi dei monocloridrati o se invece si decomponga completamente una parte del bicloridrato, dimodochè la miscela dia all'analisi numeri corrispondenti un a monocloridrato.

(1) I cloridrati degli eteri degli arilazoβnaftoli per azione del calore non si fondono, ma si scindono invece (Nota II, G. *43*, I. **543** (1913) nell'arilazoβnaftol da cui derivano, nel cloruro alchilico corrispondente al radicale alcoolico, che contengono, e in acido cloridrico; il cloruro alchilico e l'acido cloridrico si sviluppano, e rimane l'arilazoβnaftol, che fonde poi, continuando il riscaldamento, alla temperatura propria al suo punto di fusione.

di fusione, allora si nota una decomposizione violenta (non però detonazione) accompagnata da vivissimo svolgimento gassoso e l' unico prodotto che si riesce ancora ad isolare si è l' etere del nitronaftol.

Per interpretare la scissione, che i nitrati degli eteri degli arilazoβnaftoli presentano per azione del calore, scissione che venne riconosciuta come generale in tutti i numerosi casi finora esaminati, si deve ammettere che uno dei due residui dell' acido nitrico sia legato all' atomo di azoto, a cui aderisce il radicale aromatico, poichè si elimina appunto legato a questo atomo di azoto sotto forma di nitrato di diazonio: sono possibili in questo caso per i nitrati le tre formole generali seguenti delle quali la I. e II. contengono l' anello aromatico, la III. contiene invece l' anello chinonico:

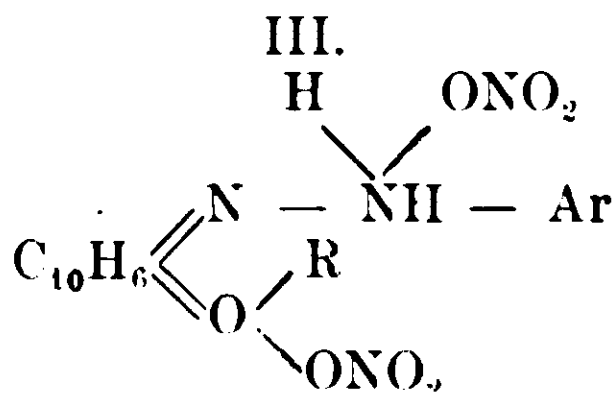
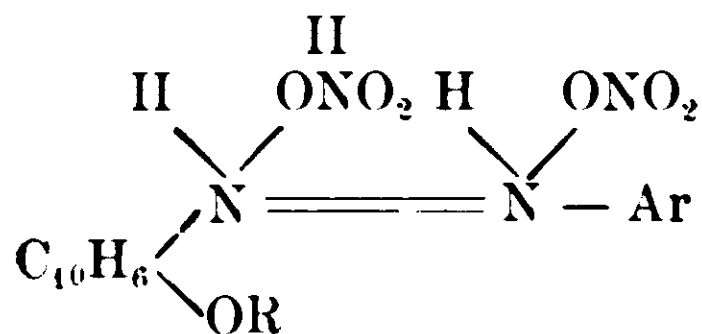
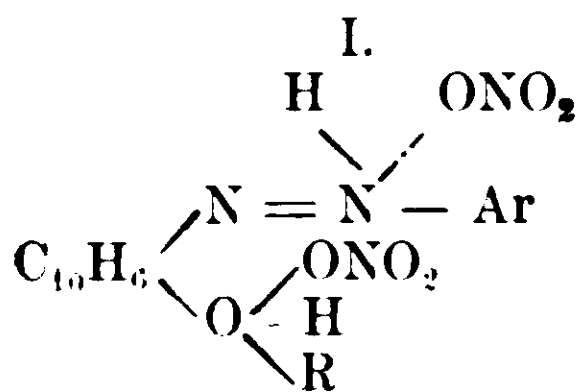
I.

$$C_{10}H_6\begin{cases}N = N\begin{matrix}H & ONO_2\end{matrix} - Ar \\ O\begin{matrix}ONO_2 \\ H \\ R\end{matrix}\end{cases}$$

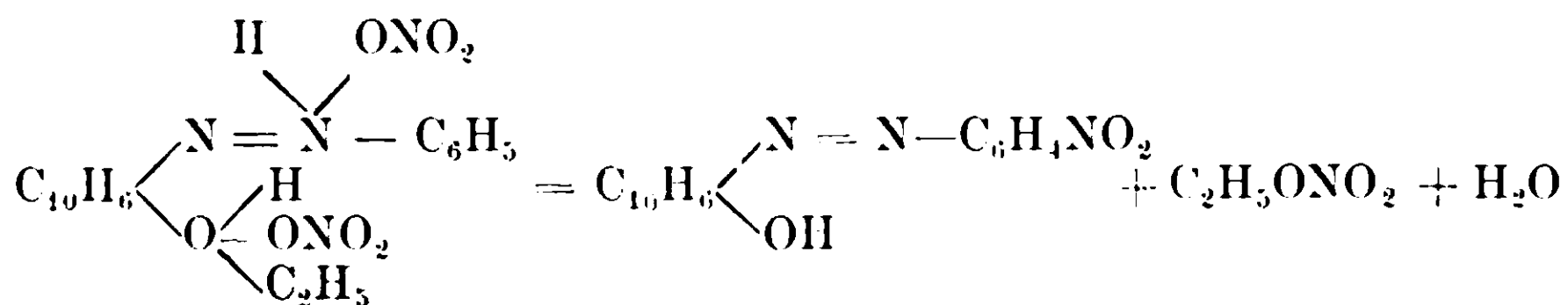
II

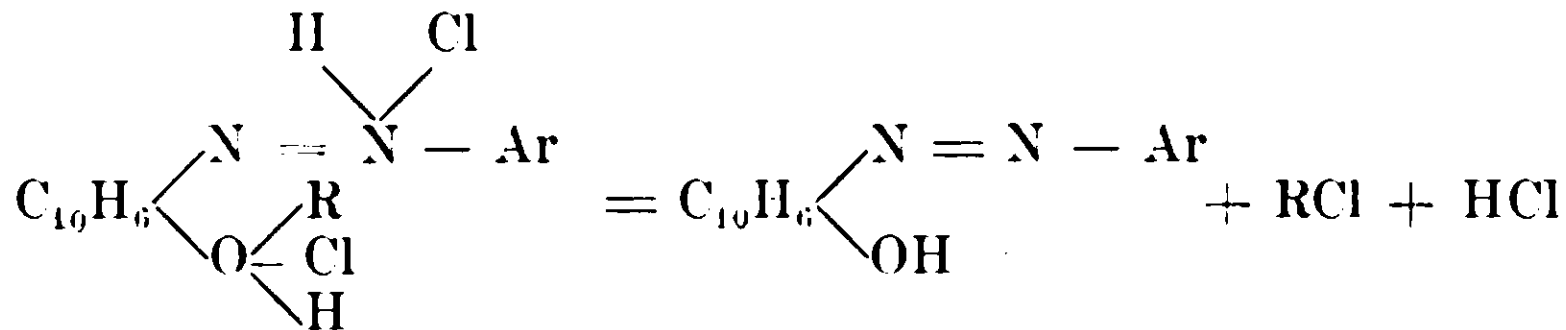
$$C_{10}H_6\begin{cases}N\begin{matrix}H & ONO_2\end{matrix} = N\begin{matrix}H & ONO_2\end{matrix} - Ar \\ OR\end{cases}$$

III.

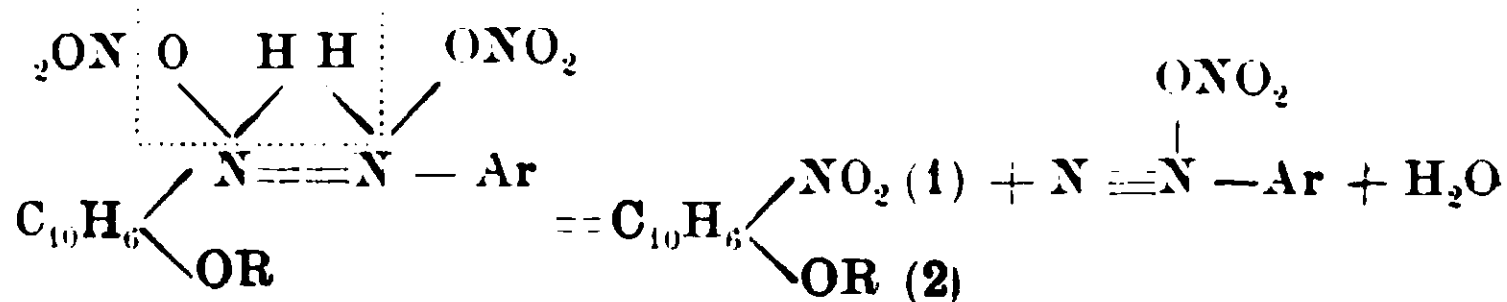
$$C_{10}H_6\begin{cases}N - NH\begin{matrix}H & ONO_2\end{matrix} - Ar \\ O\begin{matrix}R \\ ONO_2\end{matrix}\end{cases}$$

Per quanto riguarda la presenza di un nucleo aromatico o chinonico nei nitrati, facciamo osservare, che gli eteri degli arilazo β-naftoli, come è stato da noi dimostrato, hanno certamente struttura di veri azocomposti, analogamente d'altronde a quanto si ammette generalmente per gli altri eteri di ossiazocomposti: inoltre nella scissione dei nitrati si forma l'etere di un nitronaftol, che contiene evidentemente il nucleo aromatico: ammettere che i nitrati debbano possedere la struttura chinonica, mentre i corpi da cui derivano e quelli che da essi provengono contengono indubbiamente il nucleo aromatico, ci pare non necessario, tanto più quando la scissione dei nitrati si spiega benissimo ammettendo per essi la forma di veri azocomposti. Messa da parte per queste considerazioni la formola III a struttura chinonica, rimangono in discussione le for

mole I e II [1], di cui la I ci pare la più probabile e per l'analogia di costituzione che deve esistere tra i nitrati e i cloridrati i quali ultimi contengono l'atomo di cloro legato all'atomo di ossigeno dell'ossidrile naftolico [2] e per la decomposizione spontanea osservata in un caso e che si potrà probabilmente confermare in altri, nel caso cioè del nitrato dell'etere etilico del fenilazo-β naftol, il quale lasciato a sè si decompose in etere etilico del nitronaftol e in nitrato di fenildiazonio, ma diede altresì origine a nitrofenilazo-β-naftol [3], il quale potè formarsi soltanto in virtù dell'equazione :

$$C_{10}H_6\begin{cases} N = \overset{H\ \ ONO_2}{\overset{\diagdown\ \diagup}{N}} - C_6H_5 \\ O\begin{matrix} \diagup H \\ - ONO_2 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} \end{cases} = C_{10}H_6\begin{cases} N = N - C_6H_4NO_2 \\ OH \end{cases} + C_2H_5ONO_2 + H_2O$$

perfettamente analoga a quella che rappresenta la scissione dei cloridrati :

$$C_{10}H_6\begin{cases} N = \overset{H\ \ Cl}{\overset{\diagdown\ \diagup}{N}} - Ar \\ O\begin{matrix} \diagup R \\ - Cl \\ \diagdown H \end{matrix} \end{cases} = C_{10}H_6\begin{cases} N = N - Ar \\ OH \end{cases} + RCl + HCl$$

Colla formola I, che considera i nitrati analogamente ai clori-

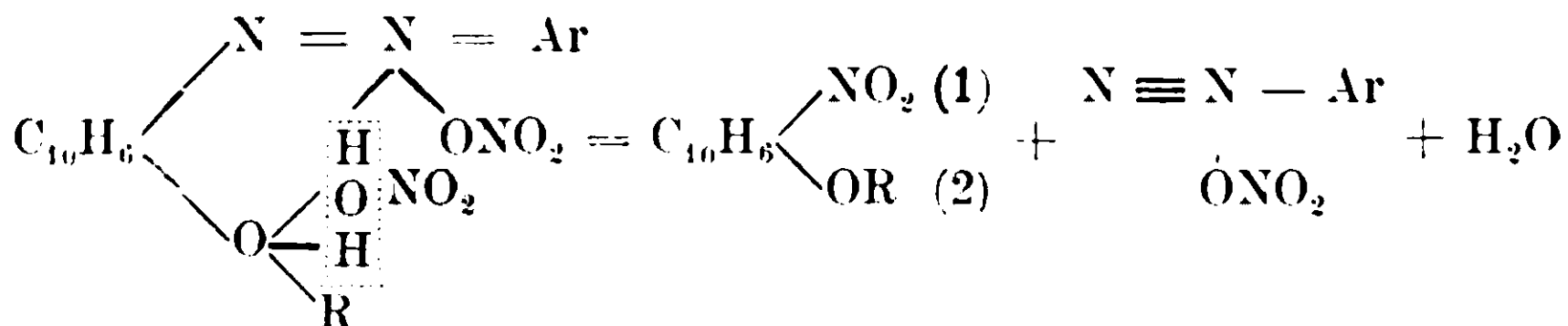
(1) **Anche colla formola II la scissione dei nitrati si spiega in modo soddisfacente :**

$$C_{10}H_6\begin{cases} \overset{_2ON\ O\ \ \ H\ H\ \ \ ONO_2}{\overset{\diagdown\diagup\ \ \ \diagdown\diagup}{N \equiv N}} - Ar \\ OR \end{cases} = C_{10}H_6\begin{cases} NO_2\ (1) \\ OR\ (2) \end{cases} + N \equiv \overset{ONO_2}{\overset{|}{N}} - Ar + H_2O$$

Ma con questa formola, oltrechè doversi ammettere l'esistenza di due atomi di azoto pentavalenti legati in modo finora poco comune, non si può finora tener conto dell'analogia esistente tra cloridrati e nitrati.

(2) **Vedi Nota II, loc. cit.**

(3) **Sul meccanismo di formazione e di scissione degli ossiazocomposti, G. *43* II, 148 (1913).**

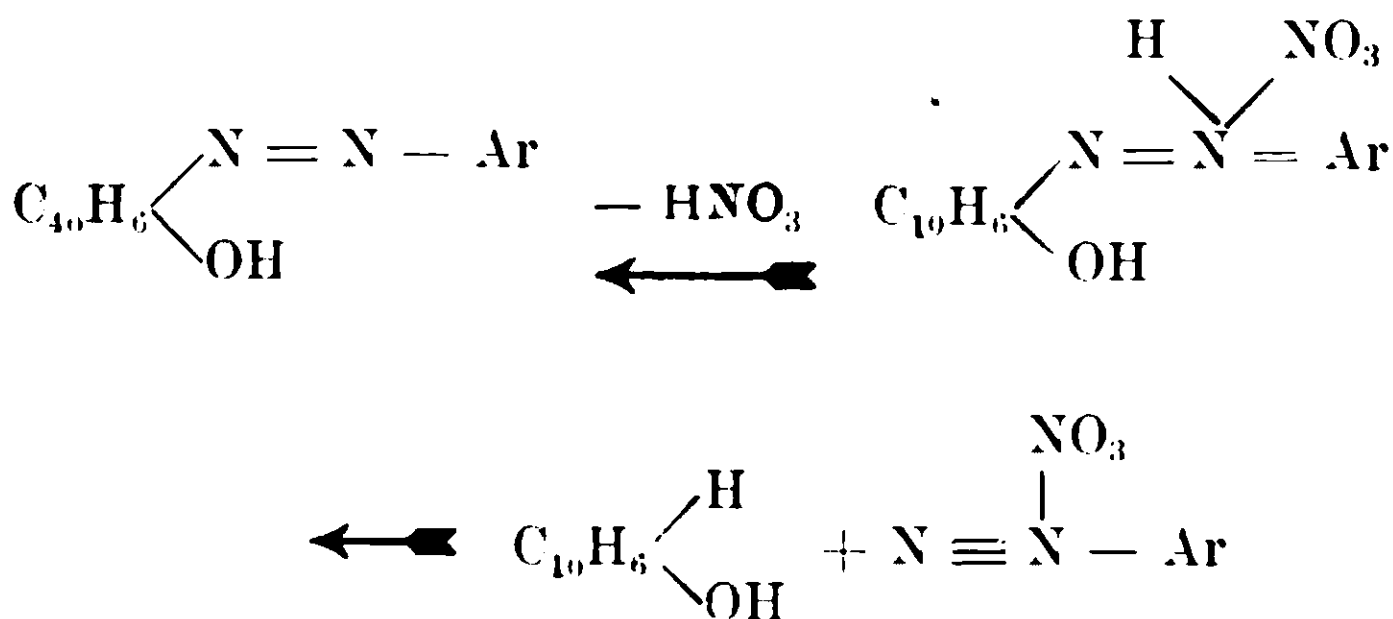
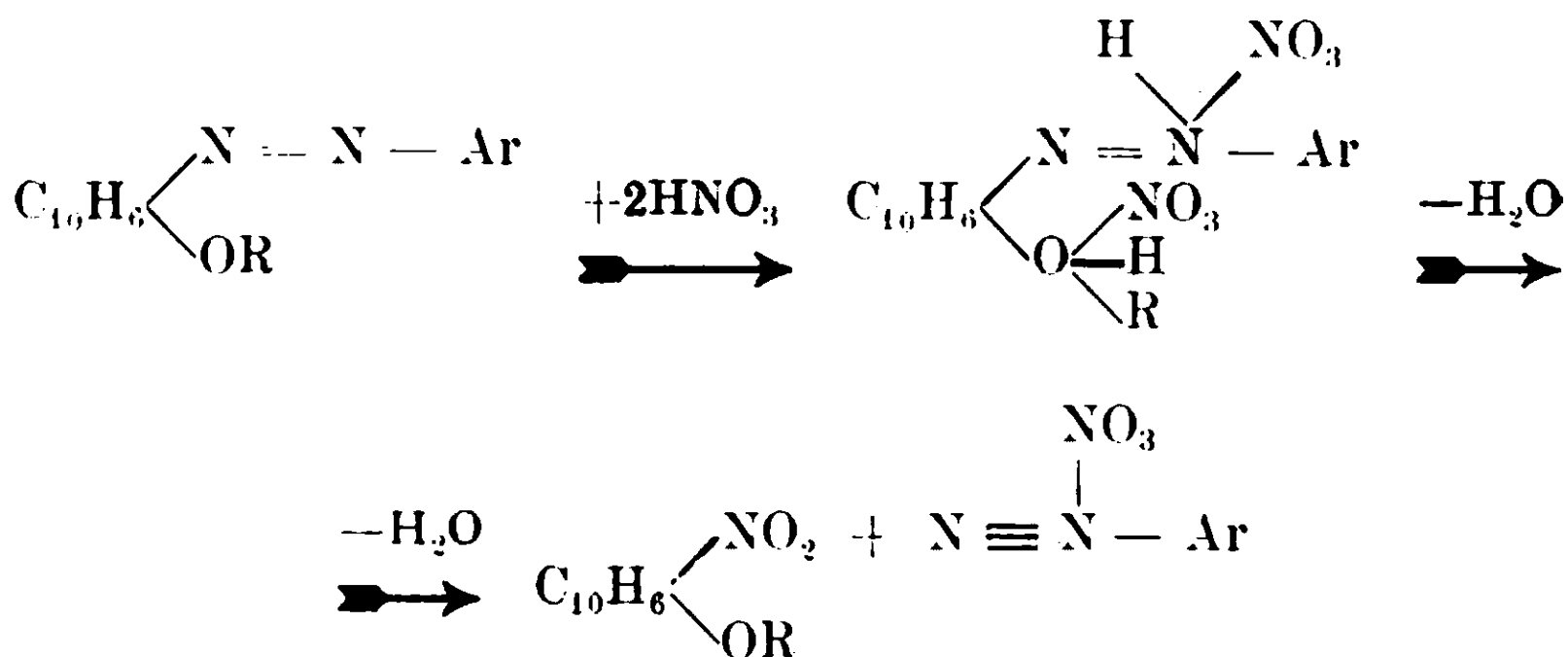
drati come sali di ammonio e di ossonio sostituiti, la scissione di questi composti si può rappresentare molto semplicemente così:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = N = Ar \\ \quad\; H \quad ONO_2 \\ \quad\; O\;NO_2 \\ O - H \\ \;\; R \end{array}\right. = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} NO_2\ (1) \\ OR\ \ (2) \end{array}\right. + \begin{array}{c} N \equiv N - Ar \\ | \\ ONO_2 \end{array} + H_2O$$

I nitrati degli eteri degli arilazo-β-naftoli sono finora gli unici rappresentanti conosciuti di composti che stanno tra gli ossiazocomposti da una parte e i sàli di diazonio e fenoli dall'altra, composti intermedii la cui esistenza e il modo di decomposizione valgono a confermare sperimentalmente la formola di Blomstrand dei sali di diazonio e a spiegare il meccanismo della copulazione applicando appunto questa formola, che, come è noto, finora non si prestava a interpretare in modo semplice la formazione degli ossiazocomposti e degli amidoazocomposti:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = N - Ar \\ OR \end{array}\right. \xrightarrow{+2HNO_3} C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} \quad\;\; H \quad NO_3 \\ N = N - Ar \\ \quad NO_3 \\ O - H \\ \;\; R \end{array}\right. \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\xrightarrow{-H_2O} C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} NO_2 \\ OR \end{array}\right. + \begin{array}{c} \quad NO_3 \\ \quad | \\ N \equiv N - Ar \end{array}$$

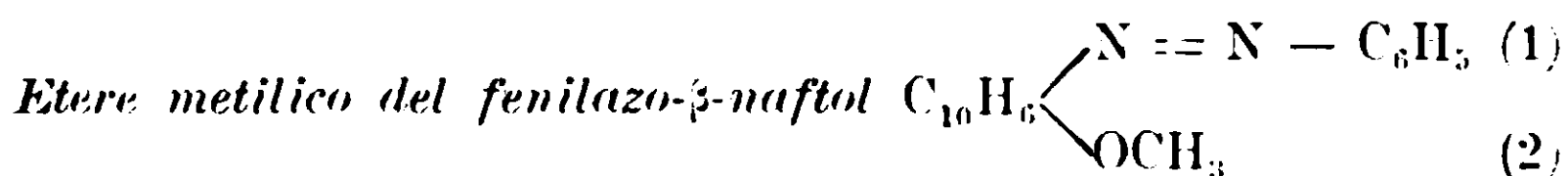
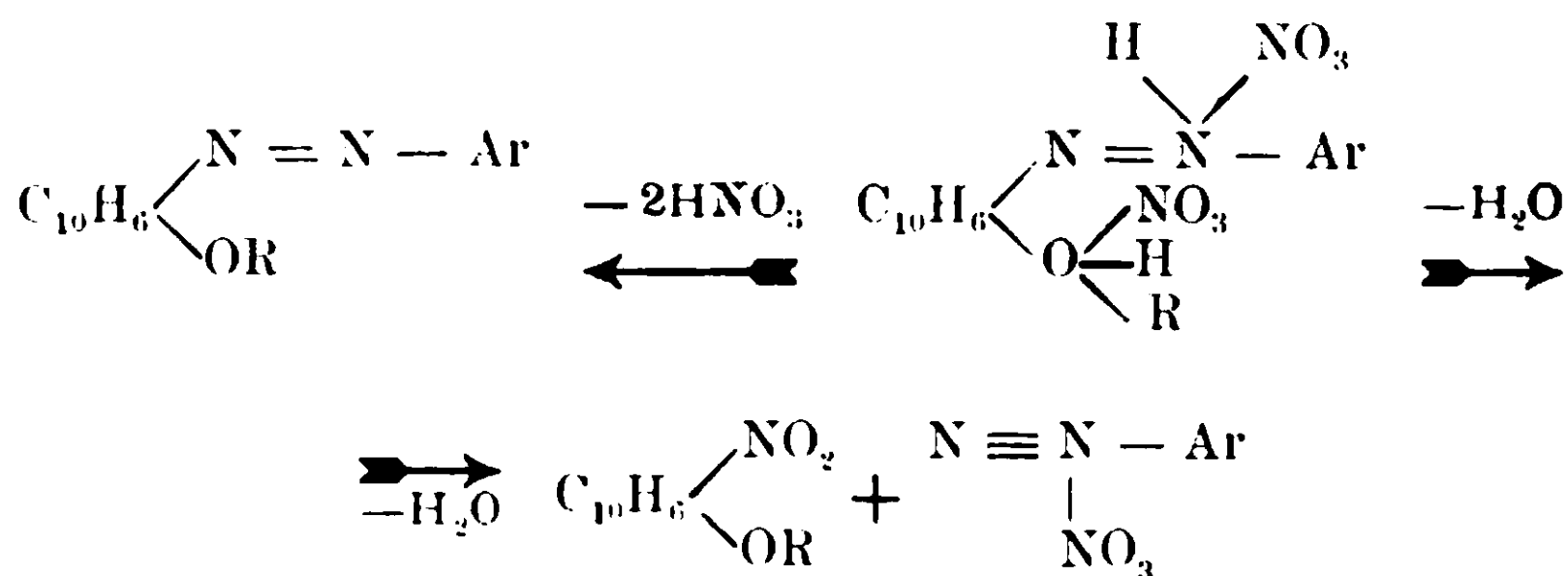
$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N = N - Ar \\ OH \end{array}\right. \xleftarrow{-HNO_3} C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} \quad\;\; H \quad NO_3 \\ N = N = Ar \\ OH \end{array}\right.$$

$$\longleftarrow C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} H \\ OH \end{array}\right. + \begin{array}{c} \quad NO_3 \\ \quad | \\ N \equiv N - Ar \end{array}$$

L'aggruppamento molecolare che in essi esiste è poco stabile, ma ha grande tendenza a trasformarsi da un lato in quello degli

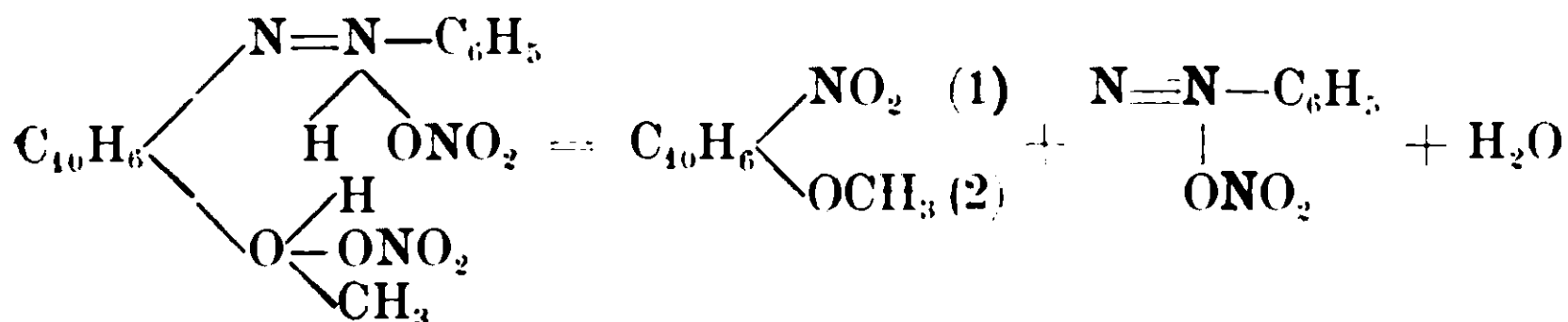
ossiazocomposti, dall'altro a scindersi in nitrato di diazonio ed etere del nitronaftol:

$$C_{10}H_6\begin{cases} N = N - Ar \\ OR \end{cases} \xleftarrow{-2HNO_3} C_{10}H_6\begin{cases} N = \overset{H\quad NO_3}{N} - Ar \\ \overset{NO_3}{O}\begin{matrix} -H \\ \diagdown R \end{matrix} \end{cases} \xrightarrow{-H_2O}$$

$$\xrightarrow{-H_2O} C_{10}H_6\begin{cases} NO_2 \\ OR \end{cases} + \begin{matrix} N \equiv N - Ar \\ | \\ NO_3 \end{matrix}$$

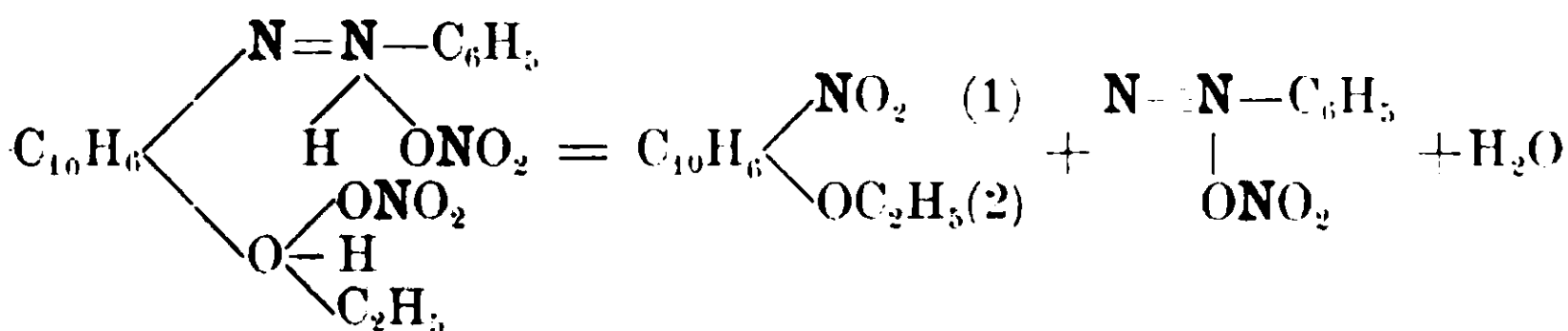
Etere metilico del fenilazo-β-naftol $C_{10}H_6\begin{cases} N = N - C_6H_5 & (1) \\ OCH_3 & (2) \end{cases}$

Nitrato $C_{17}H_{14}N_2O \cdot 2HNO_3$. — Questo composto dell'etere metilico del fenilazo-β-naftol con acido nitrico si ottiene facilmente come venne già in altro luogo descritto [1], per azione di una soluzione eterea di acido nitrico sulla soluzione dell'etere metilico del fenilazo-β-naftol in etere e forma grandi aghi setacei di color rosso, con riflessi dorati, fusibili a 67° e che si decompongono tumultuosamente con vivo sviluppo gassoso a 69-70°.

I numeri ottenuti dalle analisi e la determinazione di peso molecolare eseguita col metodo ebulliscopico, solvente il cloroformio, concordano colla formola soprascritta [2]. Il nitrato dell'etere metilico del fenilazoβnaftol è solubile con parziale decomposizione in alcool, si scioglie poco nell'etere e nel benzolo ed è insolubile nella ligroina: dal cloroformio nel quale è relativamente abbastanza solubile a caldo, si separa cristallizzato in fogliette dorate. Per azione dell'acqua si scinde in acido nitrico ed in etere etilico del fenilazoβnaftol. Per azione del calore, sottoposto a cauto riscaldamento, o in altre condizioni già descritte [3] e anche spontaneamente si scinde in etere metilico dell'1-nitro-2-naftol e nitrato di fenildiazonio secondo l'equazione:

(1) G. Charrier e G. Ferreri, Sul meccanismo di formazione o di scissione degli ossiazocomposti, G. *48* II, 148 (1913).
(2) Vedi loc. cit.
(3) Vedi loc. cit.

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N=N-C_6H_5 \\ \quad \overset{\wedge}{H\ \ ONO_2} \\ O\begin{array}{l} H \\ -ONO_2 \\ CH_3\end{array}\end{array}\right. = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}NO_2\ (1)\\ OCH_3\ (2)\end{array}\right. + \begin{array}{c}N=N-C_6H_5\\ |\\ ONO_2\end{array} + H_2O$$

Etere etilico del fenilazoβnaftol $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N=N-C_6H_5\ (1)\\ OC_2H_5\quad\ (2)\end{array}\right.$

Nitrato $C_{18}H_{16}N_2O.2HNO_3$. Ottenuto in modo analogo al nitrato dell'etere metilico, forma aggregati di grandi tavole prismatiche quadrangolari di color verde cantaride per riflessione e rosso-rubino per trasparenza, fusibili con decomposizione accompagnata da vivissimo svolgimento gassoso a 80-81°. È poco solubile in etere, più solubile in alcool con parziale dissociazione, solubile in cloroformio, dal quale solvente può cristallizzare in forma di minute fogliette di lucentezza metallica, quasi insolubile in benzolo e ligroina. Stabile per lungo tempo all'aria, coll'acqua il nitrato si idrolizza lentamente in etere etilico del fenilazoβnaftol e acido nitrico; deve perciò venir considerato come un vero sale dell'acido nitrico e dell'etere etilico del fenilazoβnaftol.

Il nitrato dell'etere etilico del fenilazoβnaftol per azione del calore specialmente, ma anche in altre condizioni e talora spontaneamente, come già è stato altrove descritto [1], ha grande tendenza a scindersi secondo lo schema:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} N=N-C_6H_5 \\ \quad \overset{\wedge}{H\ \ ONO_2} \\ O\begin{array}{l} ONO_2 \\ -H \\ C_2H_5\end{array}\end{array}\right. = C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}NO_2\ (1)\\ OC_2H_5(2)\end{array}\right. + \begin{array}{c}N=N-C_6H_5\\ |\\ ONO_2\end{array} + H_2O$$

Etere metilico dell'o-tolilazoβnaftol $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N=N(1)C_6H_4\ (2)\ CH_3\\ OCH_3\end{array}\right.$

Cloridrato $C_{18}H_{16}N_2O.2HCl$: si ottiene per azione di una soluzione eterea di acido cloridrico sulla soluzione dell'etere metilico in etere anidro e forma fini aghi verdi con riflesso metallico. Per azione del calore si scinde in acido cloridrico, cloruro di metile e o-tolilazoβ-naftol fusibile a 132°. L'acqua lo decompone istantaneamente e completamente in etere metilico dell'o-tolilazoβnaftol e acido cloridrico.

[1] **G. Charrier e G. Ferreri.** Sul meccanismo di formazione e di scissione degli ossiazocomposti, G. *43* II, 148 (1913).

Nitrato $C_{18}H_{16}N_2O.2HNO_3$: si separa in grandi cristalli aghiformi di color verde cantaride splendente, fusibili a 71° con viva decomposizione, aggiungendo ad una soluzione eterea dell'etere metilico acido nitrico sciolto in etere assoluto.

Gr. 0,1063 di sostanza diedero cc. 13,5 di azoto (H_0 = 725,128 t = 18°), ossia gr. 0,014980.

Cioè su cento parti :

Calc. per $C_{18}H_{16}N_2O.2HNO_3$: Azoto 13,93 ; Trovato : Azoto 14,08.

Poco solubile in etere in presenza di acido nitrico, si scioglie invece molto nell'etere puro e nell'alcool : è poco solubile in ligroina e benzolo, si scioglie invece discretamente in cloroformio.

Scaldato cautamente e in piccola quantità si scinde in etere metilico dell'1-nitro-2-naftol, fusibile a 128° e in nitrato di o-tolildiazonio, che copulato con βnaftol diede dell'o-tolilazoβnaftol, fusibile a 132.

È idrolizzato facilmente dall'acqua in acido nitrico e in etere metilico dell'o-tolilazoβnaftol, fusibile a 58°.

Etere etilico dell'o-tolilazoβnaftol $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N{=}N(1)C_6H_4(2)CH_3 \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right.$

Nitrato $C_{19}H_{18}N_2O.2HNO_3$: si separa in cristalli costituiti da fogliette splendenti di color verde cantaride, fusibili con decomposizione a 62-63°, aggiungendo acido nitrico sciolto in etere ad una soluzione eterea di etere etilico dell'o-tolilazoβnaftol.

Gr. 0,1150 di sostanza diedero cc. 13,6 di azoto (H_0 = 734,221 t = 17°), ossia gr. 0,015347.

Cioè su cento parti :

Calc. per $C_{19}H_{18}N_2O.2HNO_3$: Azoto 13,46 ; trovato : Azoto 13,34.

Solubile abbastanza in alcool e cloroformio, è meno solubile nell'etere in presenza di acido nitrico, nel benzolo e nella ligroina. Scaldato cautamente fornisce etere etilico deil'1-nitro-2-naftol, fusibile a 104-105° e nitrato di o-tolildiazonio, che copulato con βnaftol diede o-tolilazoβnaftol, fusibile a 132°.

Coll'acqua si idrolizza facilmente in acido nitrico e in etere etilico dell'o-tolilazoβnaftol, fusibile a 36°.

Etere metilico del m-tolilazoβnaftol $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N{=}N(1)C_6H_4(3)CH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}\right.$

Nitrato $C_{18}H_{16}N_2O.2HNO_3$: ottenuto per azione della soluzione eterea di acido nitrico al 20 %, sulla soluzione eterea dell'etere me-

tilico forma fogliette splendenti, di color verde cantaride, fusibili con decomposizione a 72°. Verso 74°-75° la decomposizione è accompagnata da vivo sviluppo gassoso.

Gr. 0,1875 di sostanza diedero cc. 22,5 di azoto (H_0 = 732.221 t = 17°). ossia gr. 0,025320.

Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O.2HNO_3$: azoto 13.93 ; Trovato : azoto 13.50.

Molto solubile in alcool e cloroformio, si scioglie meno in etere e benzolo, pochissimo in ligroina.

Scaldato con precauzione verso il punto di fusione si scinde in etere metilico dell'1-nitro-2naftol, fusibile a 128°, e in nitrato di m-tolildiazonio, che copulato con βnaftol, fornisce il m-tolilazoβnaftol, fusibile a 141°. Dall'acqua viene scisso in acido nitrico e in etere metilico del m-tolilazoβnaftol, fusibile a 81°.

Etere etilico del m-tolilazoβnaftol $C_{10}H_6<^{N=N(1)C_6H_4(3)CH_3}_{OC_2H_5}$

Nitrato $C_{19}H_{18}N_2O.2HNO_3$: è costituito da fogliette ben sviluppate di color verde cantaride, fusibili a 84° con decomposizione, che si ottengono per azione dell'acido nitrico sciolto in etere su una soluzione eterea di etere etilico del m-tolilazoβnaftol.

Gr. 0,1945 di sostanza fornirono cc. 23 di azoto (H_0 = 734,221 t = 17°), ossia gr. 0,025955.

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O.2HNO_3$: azoto : 13.46 : Trovato : azoto 13.34

Solubile in alcool e in cloroformio, si scioglie poco in etere in presenza di acido nitrico; è quasi insolubile in benzolo e ligroina.

Per azione del calore si scinde in 1-nitro-2naftoletiletere, fusibile a 105° e in nitrato di m-tolidiazonio, che copulato con β-naftol fornisce m-tolilazoβnaftol, fusibile a 141°. Coll'acqua si idrolizza dando acido nitrico ed etere etilico del m-tolilazo-βnaftol, fusibile a 84°.

Etere metilico del p-tolilazoβnaftol $C_{10}H_6<^{N=N(1)C_6H_4(4)CH_3}_{OCH_3}$

Cloridrato $C_{18}H_{16}N_2O.2HCl$: cristallizzato in finissimi aghetti rossi con riflesso dorato si separa per aggiunta di acido cloridrico sciolto in etere alla soluzione eterea dell'etere metilico. Scaldato verso 100° si decompone formando acido cloridrico, cloruro di metile e p-tolilazoβnaftol, fusibile a 135°. È decomposto istantaneamente dall'acqua.

Bromidrato $C_{18}H_{16}N_2O.2HBr$: ottenuto nello stesso modo del cloridrato, è costituito da finissimi aghetti verdi con riflesso metallico.

Nitrato $C_{18}H_{16}N_2O.2HNO_3$: ottenuto aggiungendo soluzione eterea

di acido nitrico ad una soluzione dell'etere metilico in etere assoluto, forma aghi ben sviluppati di color rosso cupo con riflesso metallico verde, fusibili a 77° con decomposizione.

Gr. 0,0966 di sostanza fornirono cc. 12,3 di azoto (H_0 = 730,351 t = 19°), ossia gr. 0,013689.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O.2HNO_3$: azoto 13,93 ; Trovato : azoto 14,17.

Il nitrato dell'etere metilico del p-tolilazoβnaftol è poco solubile in etere, più solubile in alcool con evidente dissociazione, insolubile in benzolo e ligroina, piuttosto solubile in cloroformio a caldo e cristallizzabile da questo solvente.

Scaldato vicino al suo punto di fusione si scinde facilmente in etere metilico dell'1-nitro-2naftol, fusibile a 127°-128° ed in nitrato di p-tolildiazonio, che trattato con βnaftol, in soluzione alcalina dà subito l'ossiazocomposto, il p-tolilazoβnaftol fusibile a 135°.

Per azione dell'acqua il nitrato si idrolizza facilmente dando acido nitrico ed etere metilico del p-tolilazoβnaftol fusibile a 68°.

Etere etilico del p-tolilazoβnaftol $C_{10}H_6<{N=N(1)C_6H_4(4)CH_3 \atop OC_2H_5}$

Nitrato $C_{19}H_{18}N_2O.2HNO_3$. Aggiungendo una soluzione eterea di acido nitrico ad una soluzione in etere del p-tolilazoβnaftoletiletere si separa subito il nitrato sotto forma di fogliette lucenti, di color rosso granato con riflesso dorato, fusibili a 94° con decomposizione e vivissimo svolgimento gassoso.

Gr. 0,1904 di sostanza diedero cc. 22,0 di azoto (H_0 = 732,103 t=16°) ossia gr. 0,024859.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O.2HNO_3$: azoto 13,46 ; Trovato : azoto 13,05.

Abbastanza solubile in alcool e cloroformio, si scioglie meno in etere e in benzolo specialmente in presenza di acido nitrico, è quasi insolubile in ligroina e in etere di petrolio.

Se si scalda il nitrato immergendo la provetta in cui si trova in acqua bollente, in modo da fonderlo completamente, si ha con grande facilità e con rendimento quantitativo la scissione di esso in etere etilico dell'1-nitro-2naftol, fusibile a 105° e in nitrato di p-tolildiazonio, che si può ottenere ben cristallizzato in aghetti bianchi dall'alcool assoluto mediante aggiunta di etere anidro, e che presenta le proprietà caratteristiche dei nitrati di diazonio, sia per l'e-

splosione violenta causata dal riscaldamento, sia pei prodotti di copulazione ottenuti con βnaftol (p-tolilazoβnaftol P. F. 135°) e con βnaftilamina (p-tolilazoβnaftilamina P. F. 113°).

Il nitrato dell'etere etilico del p-tolilazoβnaftol trattato con acqua dà acido nitrico ed etere etilico del p-tolilazoβnaftol fusibile a 48°.

Etere metilico dell'as-o-xililazoβnaftol $C_{10}H_6 < {N=N(4)C_6H_3(1,2)(CH_3)_2 \atop OCH_3}$

L' as-o-xililazoβnaftol $C_{10}H_6 < {N=N(4)C_6H_3(1,2)(LH_3)_2 \atop OBH_3}$, non ancora descritto venne ottenuto per azione del cloruro di as-o-xilildiazonio sul βnaftol in soluzione alcalina: cristallizzato dall'alcool forma lunghi aghi di color rosso ciliegia, con riflesso dorato, fusibili a 146°.

Gr. 0,1364 di sostanza diedero cc. 12 di azoto (H_0 = 738,925. t = 17). ossia gr. 0.013629.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O$: azoto 10.14 ; Trovato : azoto 9,99.

Poco solubile a caldo, pochissimo a freddo nell'alcool, si scioglie di più nell'etere, ed è solubilissimo nel cloroformio e nel benzolo. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con intensa colorazione rossa

L'etere metilico cristallizza dall'alcool in forma di fogliette prismatiche ben sviluppate, di color rosso mattone, fusibili a 106°.

Gr. 0,1200 di sostanza diedero cc. 10 di azoto (H_0 = 736,925. t = 16°) ossia gr. 0,011374.

Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O$: azoto 9,65 ; Trovato : azoto 9,47.

Si scioglie abbondantemente nella maggior parte dei solventi organici comunemente impiegati in laboratorio ; impartisce all'acido solforico concentrato, sciogliendovisi, una intensa colorazione rossa.

Negli acidi diluiti è piuttosto solubile anche a freddo. Scaldato con acidi diluiti si saponifica facilmente, fornendo as-o-xililazoβnaftol, fusibile a 146°.

Il cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O \cdot 2HCl$ si separa dalla soluzione eterea dell'etere per aggiunta di acido cloridrico in forma di fini aghi rossi con riflesso dorato.

Il bromidrato $C_{19}H_{18}N_2O \cdot 2HBr$ è costituito da finissimi aghi di color rosso granato.

Il nitrato $C_{19}H_{18}N_2O \cdot 2HNO_3$ è costituito da fini scagliette lucenti, di color caffè con riflessi dorati, che fondono a 87°-88° con decomposizione.

Gr. 0,1008 di sostanza diedero cc. 12 di azoto (H_0 = 733,103 t = 18°), ossia gr. 0,013463.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O.2HNO_3$: azoto 13,45; Trovato: azoto 13 35.

Poco solubile in etere, in benzolo e in ligroina, si scioglie invece molto nell'alcool e nel cloroformio.

Scaldato cautamente a temperatura prossima a quella di fusione, si scinde in etere metilico dell'1-nitro-2naftol, fusibile a 128° e in nitrato di as-o-xiliidiazonio, che copulato cou βnaftol, diede dell'as-o-xililazoβnaftol, fusibile a 146°. Con acqua dà acido nitrico ed etere metilico dell'as-o-xililazoβnaftol, fusibile a 106°.

Etere etilico dell'as-o-xililazoβnaftol $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N = N(4)C_6H_3(1,2)(CH_3)_2 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$

Cristallizza dall'alcool in fini aghi di color rosso chiaro, con riflesso dorato, fusibili a 94-95°.

Gr. 0.1482 di sostanza diedero cc. 12,5 di azoto (H_0 = 740,925 t = 17°), ossia gr. 0,014236.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{20}N_2O$: azoto 9,21; Trovato: azoto 9,60.

Discretamente solubile in tutti i comuni solventi organici, quali l'alcool, l'etere, il benzolo, il cloroformio e la ligroina, si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa. Negli acidi diluiti è pure solubile con colorazione rosso vinosa.

Scaldato all'ebollizione con acidi diluiti si saponifica facilmente, fornendo as-o-xililazoβnaftol. fusibile a 146°.

Il cloridrato $C_{20}H_{20}N_2O . 2HCl$ è costituito da una sostanza cristallizzata in finissimi aghetti di color caffè, con riflessi metallici, il bromidrato $C_{20}H_{20}N_2O . 2HBr$ è formato da minutissimi aghetti rossi.

Etere metilico dell'as-m-xililazoβnaftol $C_{10}H_6 < \begin{matrix} N = N(4)C_6H_3(1,3)(CH_3)_2 \\ OCH_3 \end{matrix}$

Cristallizza dall'alcool in dense fogliette prismatiche di eolor rosso granato, con riflesso violaceo, fusibili a 72°-73°.

Gr. 0.1715 di sostanza diedero cc. 15,0 di azoto (H_0 = 735,288 t = 15°), ossia gr. 0,017088.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O$: azoto 9,65; Trovato: azoto 9,96.

È discretamente solubile in alcool a caldo, meno a freddo, molto

solubile in etere, cloroformio e benzolo: si scioglie poco negli acidi diluiti, molto nei concentrati con colorazione rossa.

L'etere metilico dell'as-m-xililazoβnaftol saponificato, per ebollizione con acidi diluiti, fornisce as-m-xililazoβnaftol, fusibile a 163 - 164°, ridotto dà as-m-xilidina ed etere metilico dell'1-amido-2-naftol.

Il cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O . 2HCl$ e il bromidrato $C_{19}H_{18}N_2O . 2HBr$ ottenuti in soluzione eterea rispettivamente colle soluzioni eteree di acido cloridrico e di acido bromidrico, formano sostanze cristalline, costituite da aghi finissimi microscopici di color rosso granato.

Il nitrato $C_{19}H_{18}N_2O . 2HNO_3$ è costituito da grandi aghi lucent di color verde cantaride, che si ottengono per azione dell'acido nitrico su una soluzione eterea di etere metilico dell'as-m-xililazoβnaftol.

Fonde a 83° decomponendosi con vivo svolgimento gassoso a 84°.

Gr. 0,1318 di sostanza diedero cc. 15,5 di azoto (H_0 = 733,221 t = 16°), ossia gr. 0,017541.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O.2HNO_3$: azoto 13,46; Trovato: azoto 13,30.

Molto solubile in alcol si scioglie meno in etere, ed è insolubile in ligroina. Dal cloroformio, nel quale solvente si scioglie discretamente a freddo e molto a caldo, e dal benzolo, in cui è solubile solo a caldo, si separa ben cristallizzato. Per riscaldamento moderato verso il punto di fusione si scinde in nitrato di as-m-xilildiazonio, che trattato con βnaftol fornisce as-m-xilil-azoβnaftol, fusibile a 163°-164°, ed in etere metilico dell'1-nitro-2naftol, fusibile a 128°, e che venne inoltre caratterizzato trasformando con acido nitrico (D = 1,40) in etere metilico dell'1-6-dinitro-2naftol, fusibile a 157°-158°

Gr. 0,2213 di sostanza fornirono gr. 0.4334 di anidride carbonica e gr. 0,0688 di acqua.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{11}H_8N_2O_5$:	Carbonio	53,22;	Idrogeno:	3,22
Trovato:	»	53,40;	»	3,45

Il nitrato di as-m-xilildiazonio, ottenuto per azione del calore sul nitrato dell'etere metilico dell'as-m-xililazoβnaftol, venne inoltre copulato con βnaftilamina, ottenendosi così l'as-m-xililazoβnaftilamina, $C_{10}H_6 \langle {N=N(4)C_6H_3(1,3)(CH_3)_2 \atop NH_2}$, che cristallizzata dall'alcool forma fogliette splendenti, di color rosso arancio fusibili a 128°.

Gr. 0,1624 di sostanza diedero cc. 21,6 di azoto ($H_0 = 733,103$ $t = 17^0$), ossia gr. 0,024337..

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{17}N_3$: azoto: 15,27; Trovato azoto: 14,98.

Discretamente solubile in alcool a caldo, poco a freddo, si scioglie molto neil' etere, nel benzolo e nel cloroformio, pochissimo invece nella ligroina. Neil' acido solforico concentrato è molto solubile con colorazione rosso-violetta.

Coli' acqua il nitrato dell' etere metilico dell' as-m-xililazoβnaftol dà acido nitrico e etere metilico dell'as-m-xililazoβnaftol, fusibile a 72°-73°.

Etere etilico deil'as-m-xililazoβnattol $C_{10}H_6 \langle {N=N(4)C_6H_3(1,3)(CH_3)_2 \atop OC_2H_5}$

Dall' alcool si separa in forma di lunghi aghi di color granato, fusibili a 47°.

Gr. 0.1594 di sostanza diedero cc. 13,3 di azoto ($H_0 = 734,288$ $t = 15^0$), ossia gr. 0,015131.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{20}N_2O$: azoto 9,21; trovato: azoto 9,49.

Si scioglie molto in tutti i solventi organici: nell' alcool è molto solubile a caldo, un po' meno a freddo. Si scioglie in acido solforico concentrato e leggermente negli acidi diluiti con colorazione rossa.

Scaldato all' ebollizione cogli acidi diluiti in soluzione idroalcoolica si saponifica facilmente, dando as-m-xililazoβnaftol fusibile a 163°-164°. Per riduzione con polvere di zinco ed acido acetico fornisce as m-xilidina ed etere etilico dell' l-amido-2naftol, che in soluzione acquosa dà la caratteristica intensa colorazione azzurra con cloruro ferrico.

Il cloridrato $C_{20}H_{20}N_2O.2HCl$ è costituito da finissimi aghetti di color bruno-caffè, il bromidrato $C_{20}H_{20}N_2O.2HBr$ forma fini aghi di color rosso granato.

Il nitrato $C_{20}H_{20}N_2O.2HNO_3$ si ottiene per azione dell' acido nitrico su una soluzione eterea dell'etere etilico dell'as-m-xililazoβnaftol, in forma di aghi finissimi, di color verde cantaride, fusibili con decomposizione a 82°.

Gr. 0,2000 di sostanza diedero cc. 23,0 di azoto ($H_0 = 733,221$ $t = 16^0$), ossia gr. 0,026029.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{20}N_2O.2HNO_3$: azoto 13,02; trovato: azoto 13,01

Solubile in alcool e cloroformio, si scioglie poco in etere e in benzolo, pochissimo in ligroina.

Per azione del calore si scinde in nitrato di as-m-xilildiazonio, che copulato con βnaftol diede dell'as-m-xililazoβnaftol, fusibile a 163°-164°, ed in etere etilico dell'1-nitro-2naftol, fusibile a 104°-105°. È dissociato dall'acqua in acido nitrico ed etere etilico dell'as-m-xililazoβnaftol, fusibile a 47°.

Etere metilico del p-xililazoβnaftol $C_{10}H_6<^{N=N(2)C_6H_3(1,4)(CH_3)_2}_{OCH_3}$

Cristallizzato dall'alcool forma larghe tavole prismatiche di color rosso granato, fusibili a 91°-92°.

Gr. 0,1869 di sostanza, diedero cc. 16,0 di azoto (H_0 = 735,288 t = 16°), ossia gr. 0,018158.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O$: azoto 9,65; trovato: azoto 9,71.

È solubile abbondantemente nell'alcool, nell'etere, nel benzolo e nel cloroformio, meno nella ligroina. Negli acidi minerali concentrati si scioglie con intensa colorazione rossa.

L'etere metilico del p-xililazoβnaftol, saponificato da p-xililazoβ-naftol, fusibile a 150°, ridotto fornisce p-xilidina ed etere metilico dell'1-amido-2-naftol.

Il cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O.2HCl$ è costituito da finissimi aghetti di color rosso granato, il bromidrato $C_{19}H_{18}N_2O.2HBr$ da aghetti di color caffè.

Il nitrato $C_{19}H_{18}N_2O.2HNO_3$, ottenuto per azione di una soluzione eterea di acido nitrico sull'etere metilico sciolto in etere, forma laminette di color verde cantaride, fusibili a 75° con decomposizione.

Gr. 0,3010 di sostanza, diedero cc. 34,8 di azoto (H_0 = 731,221 t = 16°), ossia gr. 0,039273.

Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{19}H_{18}N_2O.2HNO_3$: azoto 13,46; trovato: azoto 13,04.

Solubile in alcool e cloroformio, si scioglie poco nell'etere, nel benzolo e nella ligroina.

Per azione del calore fornisce 1-nitro-2-naftolmetiletere, e nitrato di p-xilildiazonio, che venne con βnaftol trasformato in p-xililazoβnaftol, fusibile a 150°.

Con acqua dà acido nitrico ed etere metilico del p-xililazoβnaftol che fonde verso 91-92°.

Etere etilico del p-xililazoβnaftol $C_{10}H_6 <^{N = N(2)C_6H_3(1,4)(CH_3)_2}_{OC_2H_5}$

Si separa dall'alcool in aggregati lamellari raggiati, costituiti da laminette di color rosso o in magnifici aghi di color granato, lucenti fusibili a 61°-62°.

Gr. 0,1411 di sostanza diedero cc. 11,5 di azoto (H_0 = 727,411 t = 16°), ossia gr. 0,012910.

Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{20}H_{20}N_2O$: azoto 9,21 ; trovato; azoto 9,14.

Molto solubile in tutti i solventi organici, si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa. É pure leggermente solubile negli acidi diluiti.

Scaldato all'ebollizione con acidi diluiti fornisce facilmente per saponificazione p-xililazoβnaftol, fusibile a 150°. Ridotto con acido acetico e polvere di zinco dà p xilidina, e etere etilico dell'1-amido-2naftol.

Il cloridrato $C_{20}H_{20}N_2O.2HCl$, ottenuto in soluzione eterea con acido cloridrico, è formato da aggregati mammellonari di finissimi aghetti di color rosso rame. Il bromidrato $C_{20}H_{20}N_2O.2HBr$ è costituito da finissimi aghetti di color rosso rame.

Il nitrato $C_{20}H_{20}N_2O.2HNO_3$ si separa in forma di laminette prismatiche, pesanti di color rosso cupo metallico con riflesso dorato. fusibili a 71° con decomposizione, quando si tratta con soluzione eterea di acido nitrico una soluzione eterea dell'etere etilico.

Gr. 0,2765 di sostanza diedero cc. 31,0 di azoto (H_0 = 731,221 t = 16°), ossia gr. 0,034985.

Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{20}H_{20}N_2O.2HNO_3$: azoto 13,02 : Trovato : azoto 12,65.

Presenta gli stessi caratteri di solubilità del nitrato dell'etere metilico. L'azione del calore fornisce etere etilico dell'1-nitro-2naftol, e nitrato di p-xilidiazonio, che diede con βnaftol del p-xililazoβnaftol, fusibile a 150°, ma la reazione è molto difficile da regolare e riesce soltanto con quantità molto piccole di sostanza.

L'acqua lo decompone in acido nitrico ed etere etilico del p-xililazoβnaftol, fusibile a 61°-62°.

Etetere metilico dell'α-naftilazoβnaftol $C_{10}H_6 <^{N = N(\alpha)C_{10}H_7}_{OCH_3}$

Cloridrato $C_{21}H_{16}N_2O \cdot 2HCl$: si ottiene aggiungendo acido cloridrico sciolto in etere ad una soluzione in etere assoluto di etere metilico dell'α-naftilazoβnaftol, e forma aghetti bleu-violetti, con riflessi metallici, abbastanza stabili all'aria secca, facilmente decomposti dall'aria umida e dall'acqua. Scaldato verso 100° si decompone in-α-naftilazoβnaftol. fusibile a 230°, cloruro di metile e acido cloridrico.

Bromidrato $C_{21}H_{16}N_2O \cdot 2HBr$: ottenuto nello stesso modo del cloridrato, colla soluzione eterea di acido bromidrico, forma aghi bruno verdastri irididescenti. Per azione del calore si scinde in α-naftilazoβnaftol, bromuro di metile e acido bromidrico. Dall'acqua è facilmente idrolizzato in acido bromidrico e in etere metilico dell'α-naftilazoβnaftol, fusibile a 67°.

Torino — Istituto Chimico della R. Università — Maggio 1913.

Eterificazione di o-ossiazocomposti.

Nota IV. di G. CHARRIER e G. FERRERI.

(Giunta il 9 giugno 1913.

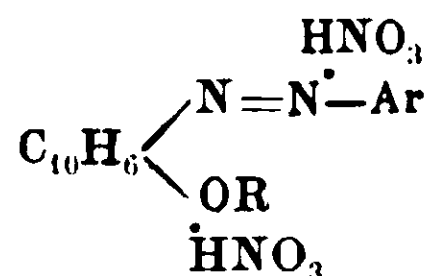
Continuando lo studio degli eteri degli arilazoβnaftoli [1], descriviamo nella presente nota, con altri composti, specialmente i nitrati ottenuti dagli eteri degli anisil- e fenetilazoβnaftoli e dagli eteri dei nitroarilazoβnaftoli.

Anche per questi nitrati venne confermato il meccanismo di scissione già prima descritto [2] e che può venir rappresentato colle equazioni seguenti, attribuendo ai nitrati la formola generale [3]

[1] Eterificazione di o-ossiazocomposti. Nota I., G. *42*, II, 117, (1912) Nota II, G. *43*, I 543 (1913). Nota III., G. *43*, II, 211 (1913).

[2] Vedi Nota III., loc. cit.

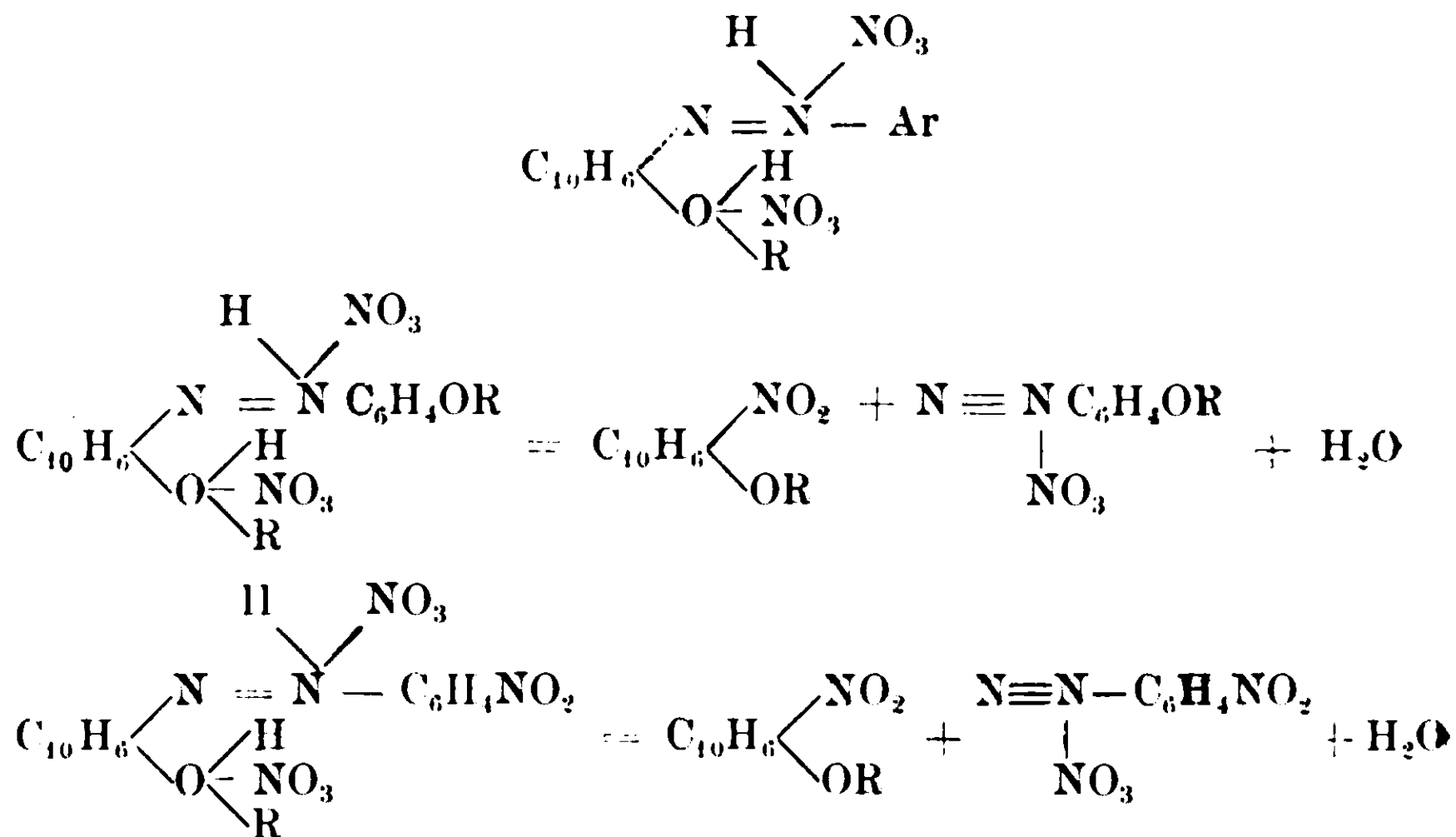
[3] La formola data potrebbe rappresentarsi così:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N = \overset{HNO_3}{\dot{N}} - Ar \\ \underset{HNO_3}{\dot{O}R} \end{cases}$$

ammettendo secondo la concezione di Werner che i sali di ammonio contengano la molecola di acido unita con una valenza secondaria per mezzo dell'idrogeno all'atomo di azoto ed estendendo questo concetto ai sali di ossonio, e sarebbe analoga a quella proposta, tra le altre, da Hantzsch (B, *46*, 1544 [1913]) per i sali dei dialchilamidoazobenzoli

$$C_6H_5 - \underset{HX}{\dot{N}} = NC_6H_4NR_2.$$

$$C_{10}H_6\begin{cases} N = \overset{H\;\;NO_3}{\overset{\diagdown\,\diagup}{N}} - Ar \\ O\begin{cases} H \\ NO_3 \\ R\end{cases}\end{cases}$$

$$C_{10}H_6\begin{cases} N = \overset{H\;\;NO_3}{\overset{\diagdown\,\diagup}{N}}\,C_6H_4OR \\ O\begin{cases} H \\ NO_3 \\ R\end{cases}\end{cases} = C_{10}H_6\begin{cases} NO_2 \\ OR\end{cases} + \begin{array}{c} N \equiv N\,C_6H_4OR \\ | \\ NO_3 \end{array} + H_2O$$

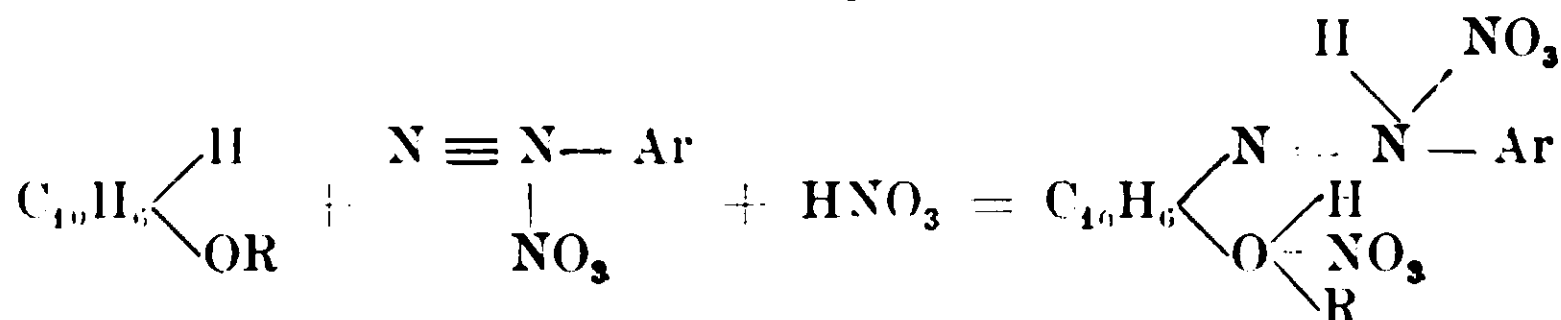
$$C_{10}H_6\begin{cases} N = \overset{H\;\;NO_3}{\overset{\diagdown\,\diagup}{N}} - C_6H_4NO_2 \\ O\begin{cases} H \\ NO_3 \\ R\end{cases}\end{cases} = C_{10}H_6\begin{cases} NO_2 \\ OR\end{cases} + \begin{array}{c} N \equiv N - C_6H_4NO_2 \\ | \\ NO_3 \end{array} + H_2O$$

Mentre i nitrati degli eteri degli anisil-e fenetil-azoβnaftoli dimostrano grande stabilità, ancora superiore forse a quella dei nitrati precedentemente descritti, i nitrati degli eteri dei nitroarilazoβnaftoli sono molto meno stabili e si scindono molto facilmente secondo l' equazione soprascritta.

Analogo ordine di stabilità venne pure riconfermato per i cloridrati e i bromidrati di questi eteri.

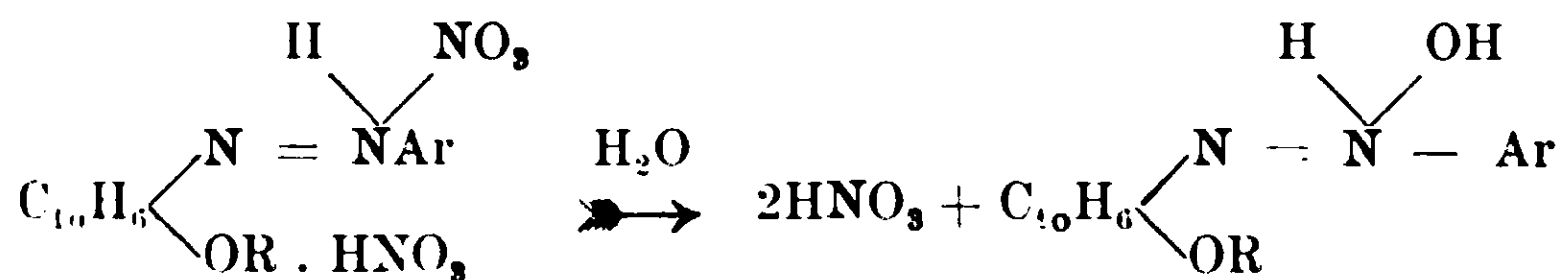
I nitrati degli eteri degli arilazoβnaftoli, trasformandosi così facilmente in nitrati di diazonio, debbono possedere in sommo grado la proprietà di reagire, poichè vengono così a possedere in parte le proprietà dei sali di diazonio, di cui sono note le molteplici reazioni.

Le ricerche appena iniziate in questo campo fanno prevedere interessanti reazioni cogli acidi diluiti, coll' alcool, col ioduro potassico, coi sali ramosi, etc.

Inoltre non disperiamo di poter ottenere i nitrati per azione del nitrato di argento sui cloridrati sospesi in etere assoluto e di poter così dimostrare l' analogia di costituzione tra queste due classi di sali degli eteri degli arilazoβnaftoli, e inoltre di poter preparare i nitrati per sintesi diretta facendo reagire i nitrati di arildiazonio sugli eteri metilico ed etilico del β-naftol in soluzione eterea in presenza di acido nitrico secondo l' equazione:

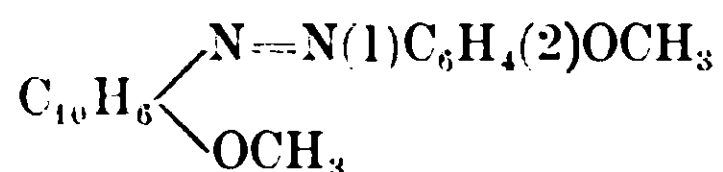
$$C_{10}H_6\begin{cases} H \\ OR\end{cases} + \begin{array}{c} N \equiv N - Ar \\ | \\ NO_3 \end{array} + HNO_3 = C_{10}H_6\begin{cases} N = \overset{H\;\;NO_3}{\overset{\diagdown\,\diagup}{N}} - Ar \\ O\begin{cases} H \\ NO_3 \\ R\end{cases}\end{cases}$$

sintesi, che, realizzata, trasformerebbe in copulabili alcuni derivati, come gli eteri del β-naftol, che, come è noto, non reagiscono coi sali di diazonio in soluzione acquosa.

Non è improbabile poi che per azione dell'acqua si riesca in determinate condizioni ad ottenere dai nitrati degli eteri degli arilazoβnaftoli l'idrato corrispondente

$$C_{10}H_6\begin{cases} N = \overset{H \quad NO_3}{N}Ar \\ OR \, . \, HNO_3 \end{cases} \xrightarrow{H_2O} 2HNO_3 + C_{10}H_6\begin{cases} N - \overset{H \quad OH}{N} - Ar \\ OR \end{cases}$$

idrato che potrebbe per la struttura essere analogo a quelli ottenuti per azione dell'acqua dai cloridrati di altri ossiazocomposti. [1].

L'esame dello spettro di assorbimento delle soluzioni dei nitrati degli eteri degli arilazoβnaftoli potrebbe pure gettare nuova luce sul problema della loro struttura e confermare le nostre previsioni fondate esclusivamente sull'esame chimico di questi interessanti composti.

Etere metilico dell'o-anisilazoβnaftol

$$C_{10}H_6\begin{cases} N{=}N(1)C_6H_4(2)OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$$

Il cloridrato $C_{18}H_{16}N_2O_2 \, . \, 2HCl$, ottenuto per azione della soluzione eterea di acido cloridrico sul composto sciolto in etere, forma finissimi aghetti di color rosso-granato, il bromidrato$C_{18}H_{16}N_2O_2 \, . \, 2HBr$ è costituito da finissimi aghetti di color rosso-bruno e può venir ottenuto in modo analogo al cloridrato colla soluzione eterea di acido bromidrico.

Per azione del calore questi sali perdono cloruro di metile e acido cloridrico, rispettivamente bromuro di metile e acido bromidrico, e danno quantitativamente o-anisilazoβnaftol, fusibile a 178°.

Il nitrato $C_{18}H_{16}N_2O_2 \, . \, 2HNO_3$, ottenuto per azione della soluzione eterea di acido nitrico al 20 % sull'etere sciolto in etere assoluto, è costituito da finissimi aghi di color verde cupo, fusibili con decomposizione a 90-91°.

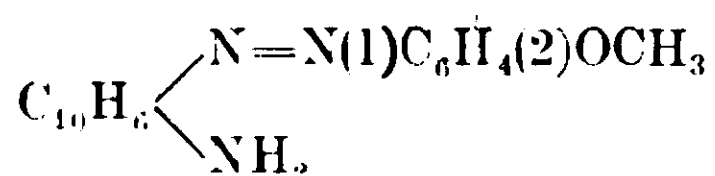
[1] I. T. Hewitt B *28*, 799 (1895) I. T. Hewitt e F. G. Pope B. *30*, 1624 (1897).
Farmer ed Hantzsch B. *32*, 3089 (1899).
A. Hantzsch e P. W. Robertson B. *43*, 106 (1910).

Gr. 0,1845 di sostanza diedero cc. 22,0 di azoto (Ho=725,128 t=18°), ossia gr. 0,024 411. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O_2 . 2HNO_3$: Azoto 13,39
Trovato : » 13,23

Molto solubile in alcool e in cloroformio, si scioglie meno in etere e in benzolo, pochissimo in ligroina. Con acqua si dissocia in etere metilico dell' o-anisilazoβnaftol (P. F. 93-94°) ed acido nitrico.

Scaldato cautamente in modo da fonderlo, si scinde in etere metilico dell' 1-nitro-2 naftol, fusibile a 128° e in nitrato di o-anisil-diazonio, che copulato con βnaftol, fornì o-anisilazoβnaftol, fusibile a 178°, trattato con β-naftilamina diede l' o-anisilazoβnaftilamina [1]

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N=N(1)C_6H_4(2)OCH_3 \\ NH_2 \end{cases}$$

sostanza che cristallizza dall' alcool in prismetti di color rosso-granato, fusibili a 133-134°.

Gr. 0,1608 di sostanza diedero cc. 21,0 di azoto (Ho = 734,984 t = 17°), ossia gr. 0,023642. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3O$: Azoto 15,16
Trovato : » 14,70

Poco solubile in etere di petrolio, si scioglie molto nel cloroformio, neil' etere e nel benzolo: in alcool è poco solubile a caldo, pochissimo a freddo. In acido solforico concentrato si scioglie molto con colorazione rosso-violetta.

Etere etilico dell' o-anisilazoβnaftol $C_{10}H_6 \begin{cases} N=N(1)C_6H_4(2)OCH_3 \\ OC_2H_5 \end{cases}$

Il cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O_2 . 2HCl$ è costituito da una massa cristallina formata da finissimi aghetti di color rosso-mattone, il bromidrato $C_{19}H_{18}N_2O_2 . 2HBr$ forma minutissimi aghetti di color rosso-bruno.

Il cloridrato e il bromidrato dell' etere etilico dell' o-anisilazoβ-naftol per azione del calore danno o-anisilazoβnaftol, fusibile a 178°, svolgendo rispettivamente acido cloridrico e cloruro di etile, od acido bromidrico e bromuro di etile.

[1] Questa e le altre arilazoβnaftilamine da noi preparate copulando i nitrati di diazonio, ottenuti per scissione dai nitrati, con β-naftilamina e a quanto ci consta non ancora descritte, vennero pure preparate per controllo diazotando le basi corrispondenti.

Il nitrato $C_{19}H_{18}N_2O_2 . 2HNO_3$ forma una sostanza cristallina di color verde cupo, fusibile a 85° e che si decompone svolgendo gas a 86-87°.

Gr. 0,1636 di sostanza diedero cc. 19,4 di azoto (H_0 = 725,128 t = 18°), ossia gr. 0,021526. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O_2 . 2HNO_3$: Azoto 12,96

Trovato: » 13,15

Poco solubile in ligroina e benzolo, mediocremente in etere, si scioglie di più in cloroformio e alcool.

Per azione del calore si scinde in etere etilico dell' 1-nitro-2 naftol, fusibile a 104-105°, e in nitrato di o-anisildiazonio, che copulato con β-naftol fornì l'o-anisilazoβnaftol (P. F. 178°). Coll'acqua dà acido nitrico ed etere etilico dell'o-anisilazoβnaftol, fusibile a 75°.

Etere metilico del p-anisilazo-β-naftol $C_{10}H_6 \begin{cases} N = N\ (1)C_6H_4\ (4)OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$

Nitrato $C_{18}H_{16}N_2O_2 . 2HNO_3$: ottenuto nello stesso modo dei nitrati descritti precedentemente, forma cristalli finissimi aghiformi di color verde-cupo, fusibili con decomposizione a 55-56°.

Gr. 0,2878 di sostanza diedero cc. 34,8 di azoto (H_0 = 728,998 t = 18°), ossia gr. 0,038813.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{16}N_2O_2 . 2HNO_3$ Azoto 13,39.

Trovato: Azoto 13,48.

Discretamente solubile nell'etere e nei cloroformio, molto solubile nell'alcool, si scioglie poco in ligroina e benzolo. Con acqua dà acido nitrico ed etere metilico del p.anisilazo-β-naftol, fusibile a 107°.

Per azione del calore si potè scindere facilmente in etere metilico dell'I-nitro-2-naftol e in nitrato di p.anisildiazonio, che con β-naftol diede p-anisilazo-β-naftol. (p. f. 137°).

Il nitrato di p-anisildiazonio fornì inoltre con β-naftilamina la p-anisilazo-β-naftilamina $C_{10}H_6 \begin{cases} N = N\ (1)\ C_6H_4\ (4)\ OCH_3 \\ NH_2 \end{cases}$, che cristallizza dall'alcool in fogliette prismatiche di color rosso-granato, fusibili a 127°.

Gr. 0,1487 di sostanza diedero cc. 19,5 di azoto (H_0 = 736,970 t = 18°), ossia gr. 0,021 995.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3O$: Azoto 15,16.

Trovato: Azoto 14,79.

Molto solubile in cloroformio, etere e benzolo, si scioglie invece poco nell'alcool, pochissimo nella ligroina. In acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rosso-violetta.

Il cloridrato $C_{18}H_{16}N_2O_2.2HCl$ è costituito da una massa cristallina di color rosso-granato, con riflessi metallici, il bromidrato $C_{18}H_{16}N_2O_2.2HBr$ forma finissimi aghi di color verde cantaride. Scaldati verso 100°, questi due sali dell'etere metilico del p.anisilazo-β-naftol, si scindono in p.anisilazo-β-naftol, fusibile a 137°, e rispettivamente in cloruro di metile e acido cloridrico, e in bromuro di metile e acido bromidrico.

Etere etilico del p.anisilazo-β-naftol $C_{10}H_6\begin{cases} N = N - (1)\,C_6H_4\,(4)\,OCH_3 \\ OC_2H_5 \end{cases}$

Nitrato $C_{19}H_{18}N_2O_2.2HNO_3$: cristallizza dall'etere in fogliette di color verde cantaride, fusibili con decomposizione a 67°.

Gr. 0,1380 di sostanza diedero cc. 16,0 di azoto (H_0 = 728,998 t = 18°), ossia gr. 0,017845.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O_2.2HNO_3$: Azoto 12,96.

Trovato: Azoto 12,93.

Si scioglie molto nell'alcool e nel cloroformio, meno nell'etere, pochissimo nella ligroina e nel benzolo. Coll'acqua si scinde in acido nitrico e in etere etilico del p.anisilazo-β-naftol (p. f. 55-56°).

Per azione del calore si decompone in etere etilico dell'1-nitro-2-naftol e in nitrato di p.anisildiazonio, che con β-naftol diede p.anisilazo-β-naftol fusibile a 137°.

Il bromidrato $C_{19}H_{18}N_2O_2.2HBr$ cristallizza dall'etere per aggiunta di acido bromidrico in finissimi aghetti di color bruno-caffè: per azione del calore si scinde facilmente in acido bromidrico, bromuro di etile e p.anisilazo-β-naftol.

Etere metilico dell'o-fenetilazo-β-naftol $C_{10}H_6\begin{cases} N = N\,(1)\,C_6H_4\,(2)\,OC_2H_5 \\ OCH_3 \end{cases}$

Cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O_2.2HCl$: si separa dall'etere in minutissimi cristalli di color rosso-granato scuro per aggiunta di acido cloridrico alla soluzione eterea del composto. Abbastanza stabile all'aria,

si decompone prontamente coll'acqua. Per azione del calore si scinde in o-fenetilazo-β-naftol, fusibile a 138°, cloruro di metile e acido cloridrico.

Bromidrato $C_{19}H_{18}N_2O_2.2HBr$: ottenuto colla soluzione eterea di acido bromidrico, forma minutissimi aghetti di color bruno-caffè, poco stabili all'aria, decomposti immediatamente dall'acqua. Per azione del calore dà o-fenetilazo-β-naftol, bromuro di metile ed acido bromidrico.

Nitrato $C_{19}H_{18}N_2O_2.2HNO_3$: cristallizza dall'etere in presenza di acido nitrico, in fogliette di color verde-bruno, che seccate prendono riflessi metallici e color rosso-cupo; la polvere è rosso-violetta. Fonde decomponendosi a 92-93°.

Gr. 0,1560 di sostanza diedero cc. 17,5 di azoto (H_0 = 721,670 t = 16°), ossia gr. 0,019716.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O_2.2HNO_3$: Azoto 12,96.

Trovato: Azoto 12,63.

Molto solubile in alcool e cloroformio, lo è meno in etere: è quasi insolubile in benzolo e ligroina.

Scaldato verso il punto di fusione si scinde facilmente in etere metilico dell'1-nitro-2 naftol fusibile a 128° e in nitrato di o-fenetildiazonio, che copulato con β-naftol diede o-fenetilazo-β-naftol, fusibile a 136°.

Etere etilico dell'o-fenetilazo-β-naftol $C_{10}H_6 \begin{cases} N = N\,(1)C_6H_4\,(2)\,OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$

Bromidrato $C_{20}H_{20}N_2O_2.2HBr$: ottenuto colla soluzione eterea di acido bromidrico forma finissimi aghetti di color bruno, che scaldati si scindono in bromuro di etile, acido bromidrico e o-fenetilazo-β-naftol.

Nitrato $C_{20}H_{20}N_2O_2.2HNO_3$: è costituito da finissimi aghetti verdi, fusibili con decomposizione a 86°.

Gr. 0,1982 di sostanza diedero cc. 22,4 di azoto (H_0 = 737,970 t = 17°), ossia gr. 0,025408.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{20}N_2O_2.2HNO_3$: Azoto 12,55.

Trovato: Azoto 12,81.

Discretamente solubile in alcool e cloroformio, si scioglie meno nell'etere, nel benzolo e nella ligroina. Con acqua dà acido nitrico ed etere etilico dell'o-fenetilazo-β-naftol (p. f. 102°).

Fuso si decompone in etere etilico dell'1-nitro-2-naftol, fusibile a 104-105°, e in nitrato di o-fenetildiazonio, che copulato con β-naftol diede o-fenetilazo-β-naftol, fondente a 138°. Il nitrato di o-fenetildiazonio venne inoltre copulato con β-naftilamina sciolta in alcool, e si ottenne così l'amidoazocomposto corrispondente, l'o-fenetilazo-β-naftilamina $C_{10}H_6 \begin{cases} N = N - (1)\ C_6H_4\ (2)OC_2H_5 \\ NH_2 \end{cases}$, che cristailizza dall'alcool in fogliette ben sviluppate di color rosso vivo, fondenti a 117°.

Gr. 0,2250 di sostanza diedero cc. 29,5 di azoto (H_0 = 738,611 t = 21°), ossia gr. 0,033064.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{17}N_3O$: Azoto 14,43.

Trovato : Azoto 14,69.

Molto solubile in cloroformio, in etere e in benzolo, si scioglie discretamente nell'alcool a caldo, poco a freddo ed è quasi insolubile nella ligroina. Nell'acido solforico concentrato è solubile con colorazione rosso-violetta

Etere metilico del p-fenetilazo-β-naftol $C_{10}H_6 \begin{cases} N = N(1)\ C_6H_4\ (4)\ OC_2H_5 \\ OCH_3 \end{cases}$

Cloridrato $C_{19}H_{18}N_2O_2 . 2HCl$: ottenuto aggiungendo acido cloridrico a una soluzione dell'etere metilico in etere anidro, forma microscopici cristalli di color rosso-cnpo. Scaldato si scinde in p-fenetilazo-β-naftol, cloruro di metile e acido cloridrico.

Bromidrato $C_{19}H_{18}N_2O_2 . 2HBr$: è costituito da finissimi aghetti di color caffè, che si ottengono nello stesso modo del cloridrato colla soluzione eterea di acido bromidrico, e che per azione del calore si scindono in p-fenetilazo-β-naftol, bromuro di metile e acido bromidrico.

Nitrato $C_{19}H_{18}N_2O_2 . 2HNO_3$: cristallizza dall'etere in fini aghi verdi, fusibili con decomposizione a 71°.

Gr. 0,1814 di sostanza diedero cc. 21,0 di azoto (H_0 = 737,970 t = 17°), ossia gr. 0,023820. Cioè su cento parti :

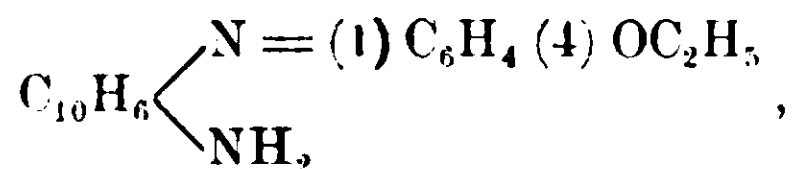
Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O_2 . 2HNO_3$: Azoto 12,96.

Trovato : » 13,13.

Si scioglie abbastanza in alcool e cloroformio, meno in etere e benzolo, ed è quasi insolubile nella ligroina. È dissociato dall'acqua

in acido nitrico ed in etere metilico del p. fenetilazo-βnaftol fusibile a 113°.

Scaldato verso il punto di fusione, si scinde in etere metilico dell'1-nitro-2-naftol, fusibile a 128° e in nitrato di p-fenetildiazonio, che copulato con β-naftol diede p-fenetilazoβ-naftol (P. F. 132°), con β-naftilamina fornì p-fenetilazo-βnaftilamina

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N = (1)\,C_6H_4\,(4)\,OC_2H_5 \\ NH_2 \end{matrix}\right.,$$

che cristallizza dall'alcool in laminette, di color giallo-arancio, splendenti, a riflesso dorato, fusibili a 133-134°.

Gr. 0,2231 di sostanza diedero cc. 28,3 di azoto (H_0 = 735,611 t = 20°), ossia gr. 0,031588. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{18}N_2O_2 . 2HNO_3$: Azoto 14,43.

Trovato : » 14,15.

Molto solubile in cloroformio e benzolo, si scioglie relativamente poco in alcool a caldo, pochissimo a freddo ed è quasi insolubile in ligroina : in acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rosso-violetta.

Etere etilico del p-fenetilazo-βnaftol $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N = N - (1)C_6H_4(4)OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right.$

Il nitrato $C_{20}H_{20}N_2O_2 . 2HNO_3$ cristallizza dall'etere in splendide lamelle di color giallo-rosso a riflesso dorato, fusibili con decomposizione a 73-74°

Gr. 0,3730 di sostanza diedero cc. 42,5 di azoto (H_0 = 734,984 t = 17°), ossia gr. 0,047847. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{20}N_2O_2 . 2HNO_3$: Azoto 12,55.

Trovato : » 12,82.

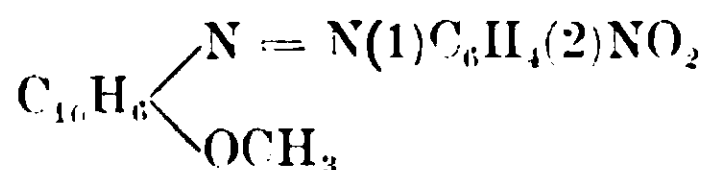
Facilmente solubile in alcool e cloroformio, è invece poco solubile in etere, benzolo e ligroina. Con acqua si decompone facilmente fornendo etere etilico del p.fenetilazo-βnaftol, fondente a 81° e acido nitrico.

Scaldato verso il punto di fusione si scinde in etere etilico dell'1-nitro-2. naftol, fusibile a 105°, e in nitrato dip. fenetildiazonio, che con β-naftol, fornì p-fenetilazo-βnaftol, fusibile a 132°.

Il bromidrato $C_{20}H_{20}N_2O_2 . 2HBr$, ottenuto per azione di una soluzione eterea di acido bromidrico sulla soluzione in etere dell'etere etilico del p. fenetilazo-βnaftol, è formato da laminette dorate, lucenti; scaldato si scinde con gran facilità in p. fenetilazo-βnaftol

fusibile a 132°, in bromuro di etile che bolle a 38-39°, ed in acido, bromidrico.

Etere metilico dell'o-nitrofenilazo-βnaftol

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N = N(1)C_6H_4(2)NO_2 \\ OCH_3 \end{cases}$$

Cristallizza dall'alcool in fogliette di color rosso-granato scuro' fusibili a 136-137°.

Gr. 0,2150 di sostanza diedero cc. 26,0 di azoto (H_0 = 735,492 t = 21°), ossia gr. 0,028889. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{13}N_3O_3$: Azoto 13,68.
Trovato: » 13,43.

Si scioglie discretamente nell'alcool, meno nell'etere, moltissimo nel cloroformio e nel benzolo, pochissimo nella ligroina. In acido solforico concentrato è solubile con intensa colorazione rossa. Non si scioglie negli acidi diluiti neppure all'ebollizione. Dagli acidi diluiti è saponificato facilmente e fornisce o. nitrofenilazo-βnaftol, fusibile a 210°.

Il cloridrato $C_{17}H_{13}N_3O_3 . 2HCl$ è costituito da aghetti finissimi di color caffè, il bromidrato $C_{17}H_{13}N_3O_3 . 2HBr$, è formato da una massa di finissimi cristalli di color caffè chiaro, e si ottengono dalla soluzione dell'etere metilico in etere assoluto aggiungendo rispettivamente soluzione eterea di acido cloridrico o di acido bromidrico. Per azione del calore danno o. nitrofenilazo-βnaftol, fusibile a 210° e rispettivamente cloruro di metile e acido cloridrico o bromuro di metile e acido bromidrico.

Il nitrato $C_{17}H_{13}N_3O_3 . 2HNO_3$ è costituito da finissimi cristalli di color rosso-mattone, fusibili a 103°.

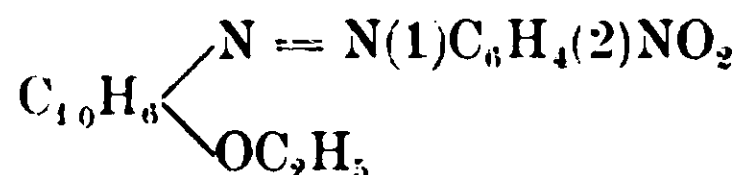
Gr. 0,1554 di sostanza diedero cc. 22,0 di azoto (H_0 = 736,372 t = 21°), ossia gr. 0,024474. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{13}N_3O_3 . 2HNO_3$: Azoto 16,16.
Trovato: » 15,74.

Si scioglie poco nell'etere, nel cloroformio nel benzolo e nella ligroina, mentre è decomposto quasi completamente dall'alcool, nel quale passa così abbastanza facilmente in soluzione. Dall'acqua è rapidamente decomposto in etere metilico dell'o. nitrofenilazo-βnaftol e acido nitrico.

Per azione del calore si scinde in etere metilico dell'1-nitro-2-naftol, fusibile a 128° e in nitrato di o . nitrofenildiazonio, che copulato con βnaftol fornì o . nitrofenilazo-βnaftol, fusibile a 210°.

Etere etilico dell'o-nitrofenilazo-βnaftol

$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} N = N(1)C_6H_4(2)NO_2 \\ OC_2H_5 \end{array} \right.$$

Si ha dall'alcool in grandi tavole sottili, lucenti, di color granato scuro, fusibili a 111°.

Gr. 0,1396 di sostanza diedero cc. 17,0 di azoto (H_0 = 733 273 t = 24°), ossia gr. 0,018575. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{15}N_3O_3$: Azoto 13,08.
Trovato: » 13,30.

Poco solubile a freddo nell'alcool e nell'etere, si scioglie di più a caldo; è molto solubile nel benzolo, toluene e cloroformio. Insolubile negli acidi diluiti, si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa. Per ebollizione cogli acidi diluiti si saponifica molto facilmente fornendo o-nitrofenilazo-βnaftol, fusibile a 210°.

Il cloridrato $C_{18}H_{15}N_3O_3 . 2HCl$ e il bromidrato $C_{18}H_{15}N_3O_3 . 2HBr$ formano minutissimi cristalli di color rosso-mattone, che scaldati si scindono facilmente in o . nitrofenilazo-βnaftol, fusibile verso 210°, e rispettivamente in cloruro di etile e acido cloridrico e in bromuro di etile e acido bromidrico.

Il nitrato $C_{18}H_{15}N_3O_3 . 2HNO_3$ è costituito da minute fogliette di color rosso-scuro con riflesso metallico, fusibili a 105° con decomposizione. Venne ottenuto aggiungendo ad una soluzione dell'etere etilico in cloroformio ben secco acido nitrico sciolto in etere.

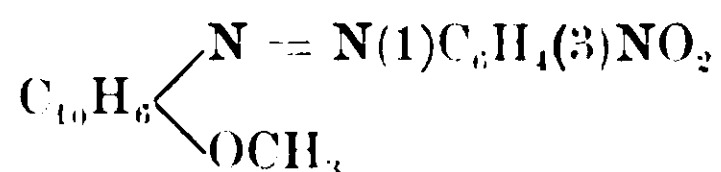
Gr. 0,2466 di sostanza diedero cc. 35,0 di azoto (H_0 = 733,273. t = 24°), ossia gr. 0,038255. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{15}N_3O_3 . 2HNO_3$: Azoto 15,66.
Trovato: » 15.51.

Facilmente dissociato dall'alcool, dall'etere, si scioglie poco negli altri solventi. Coll'acqua si decompone tosto in acido nitrico ed etere etilico dell'o . nitrofenilazo-βnaftol.

Scaldato si scinde in etere etilico dell'1-nitro-2naftol e in nitrato di o-nitrofenildiazonio, che copulato con β-naftol, diede o-nitrofenilazo-βnaftol, fusibile a 210°.

Etere metilico del m-nitrofenilazo-β-naftol

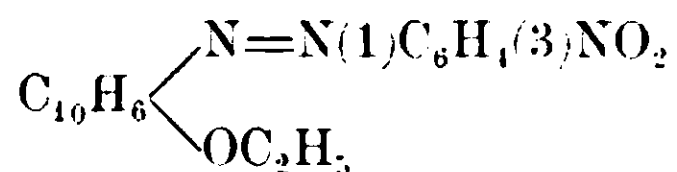
$$C_{10}H_6\langle^{N=N(1)C_6H_4(3)NO_2}_{OCH_3}$$

Nitrato $C_{17}H_{13}N_3O_3 . 2HNO_3$: è costituito da fogliette ben sviluppate, di colore dorato, fusibili con decomposizione a 66-68°.

Gr. 0,3263 di sostanza diedero cc. 47,5 di azoto (H_0 = 735,731 t = 19°), ossia gr. 0,053259. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{13}N_3O_3.2HNO_3$: Azoto 16,16
Trovato : Azoto 16,32.

Molto solubile nell'alcool e nel cloroformio specialmente a caldo benchè forse con forte dissociazione, si scioglie meno nel benzolo e nella ligroina. Con acqua si scinde in acido nitrico ed etere metilico del m-nitrofenilazo-β-naftol. Scaldato si decompone facilmente in etere metilico deil'1-nitro-2-naftol e nitrato di m-nitrofenildiazonio, che con β-naftol fornì m-nitrofenilazo-β-naftol, fusibile a 193°-194°.

Etere etilico del m-nitrofenilazo-β-naftol

$$C_{10}H_6\langle^{N=N(1)C_6H_4(3)NO_2}_{OC_2H_5}$$

Bromidrato $C_{18}H_{15}N_3O_3.2HBr$: è costituito da finissimi cristalli di color rosso-mattone, che si ottengono facendo agire l'acido bromidrico sciolto in etere sulla soluzione eterea dell'etere etilico del m-nitrofenilazo-β-naftol; per azione del calore si scinde in m-nitrofenilazo-β-naftol, bromuro di etile e acido bromidrico.

Nitrato $C_{18}H_{15}N_3O_3.2HNO_3$: cristallizza in fogliette dorate, fusibili con decomposizione a 70°.

Presenta proprietà e solubilità analoghe a quelle dei nitrati degli eteri dei nitrofenilazo-β-naftoli precedentemente descritti e una stabilità ancora minore. Già durante la preparazione si scinde talvolta con grande facilità in nitrato di m-nitrofenildiazonio, e in etere etilico dell'1-nitro-2-naftol, fusibile a 105°.

Gr. 0,1564 di sostanza diedero cc. 9,5 di azoto (Ho = 733,392 t = 22°), ossia gr. 0,010472. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{12}H_{11}NO_3$: Azoto 6,45.
Trovato : Azoto 6,69.

Il nitrato di m-nitrofenildiazonio, copulato con β-naftol, diede m-nitrofenilazo-β-naftol, fusibile a 193-194°.

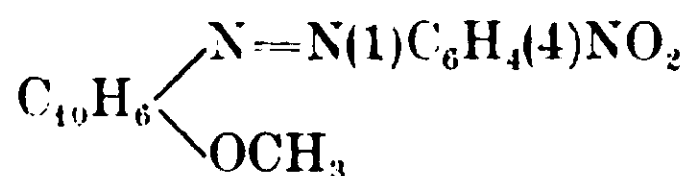
Gr. 0,2722 di sostanza diedero cc. 34,5 di azoto (Ho = 735,611 t = 20°), ossia gr. 0,038509. Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{16}H_{11}N_3O_3$: Azoto 14,33.

Trovato : Azoto 14,14.

Il nitrato dell'etere etilico del m-nitrofenilazo-β-naftol con acqua si scinde istantaneamente in acido nitrico e in etere etilico del m-nitrofenilazo-β-naftol, fusibile a 106-107°.

Etere metilico del p-nitrofenilazo-β-naftol

$$C_{10}H_6\begin{cases}N=N(1)C_6H_4(4)NO_2\\OCH_3\end{cases}$$

Cristallizza dall'alcool in fogliette iridescenti di color rosso-granato scuro, fusibili a 128–129°.

Gr. 0,1022 di sostanza diedero cc. 13,0 di azoto (Ho = 731, 154 t = 24°), ossia gr. 0,014167. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{13}N_3O_3$: Azoto 13,68.

Trovato: Azoto 13,86.

Discretamente solubile in alcool, è solubilissimo in cloroformio e benzolo, poco solubile in etere, quasi insolubile in ligroina. Insolubile negli acidi diluiti, si scioglie nei concentrati con colorazione rossa. Scaldato con acidi diluiti, si saponifica facilmente fornendo p-nitrofenilazo-β-naftol, fusibile a 250-251°.

Il cloridrato $C_{17}H_{13}N_3O_3 . 2HCl$ si separa dall'etere per aggiunta di acido cloridrico in minutissimi cristalli di color rosso mattone, il bromidrato $C_{17}H_{13}N_3O_3 . 2HBr$ forma minutissimi aghetti di color caffè : scaldati si scindono in cloruro di metile e acido cloridrico, rispettivamente in bromuro di metile e acido bromidrico e in p-nitrofenilazo-β-naftol, fusibile a 250-251°.

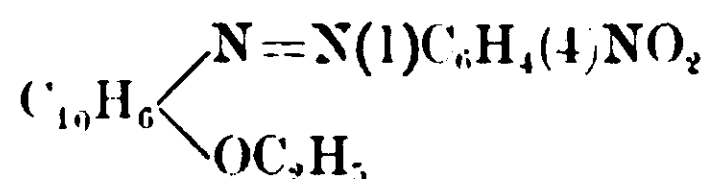
Il nitrato $C_{17}H_{13}N_3O_3 . 2HNO_3$ è costituito da fogliette di color verde cantaride, fusibili con decomposizione a 75° e venne ottenuto aggiungendo soluzione eterea di acido nitrico ad una soluzione dell'etere in cloroformio anidro.

Gr. 0,2001 di sostanza diedero cc. 28,8 di azoto (Ho = 734,273 t = 23°), ossia gr. 0,031664. Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{17}H_{13}N_3O_3 . 2HNO_3$: Azoto 16,16.
Trovato : Azoto 15,82.

Si scioglie dissociandosi in parte nell'alcool, di più nel cloroformio, pochissimo nell'etere, nel benzolo e nella ligroina. Coll'acqua si decompone subito in acido nitrico e in etere metilico del p-nitrofenilazo-β-naftol. Per azione del calore dà etere metilico dell'1-nitro-2-naftol e nitrato di p-nitrofenildiazonio, che con β-naftol fornisce p-nitrofenilazo-β-naftol, fusibile a 250-251°.

Etere etilico del p-nitrofenilazo-β-naftol

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N = N(1)C_6H_4(4)NO_2 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

Cristallizza dall'alcool in fogliette, di color rosso granato scuro, fusibili verso 186°.

Gr. 0,1572 di sostanza diedero cc. 17,8 di azoto (Ho = 739,284 t = 13°), ossia gr. 0,020567. Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{18}H_{15}N_3O_3$: Azoto 13,08.
Trovato : Azoto 13,08.

Abbastanza solubile in alcool e in etere, si scioglie molto in cloroformio, in benzolo e in toluene, poco in ligroina. Insolubile negli acidi diluiti si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa.

Facilmente saponificato, per ebollizione con acidi diluili fornisce p-nitrofenilazo-β-naftol, fusibile a 250-251°.

Il cloridrato $C_{18}H_{15}N_3O_3 . 2HCl$ e il bromidrato $C_{18}H_{15}N_3O_3 . 2HBr$ formano finissimi cristalli di color rosso mattone; si decompongono istantaneamente coll'acqua e per azione del calore dànno la scissione già più volte ricordata.

Il nitrato $C_{18}H_{15}N_3O_3 . 2HNO_3$ è costituito da minutissime fogliette di color verde cantaride, fusibili con decomposizione a 95-97°.

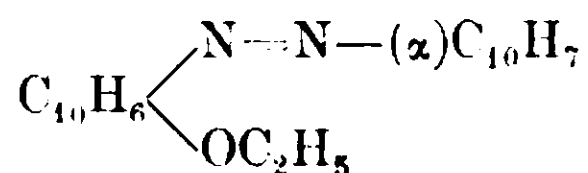
Gr. 0,1008 di sostanza fornirono cc. 14,7 di azoto (Ho = 734,273 t = 23°) ossia gr. 0,015162. Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{18}H_{15}N_3O_3 . 2HNO_3$: Azoto 15,66.
Trovato : Azoto 15,04.

Dimostra la poca stabilità e la solubilità dei nitrati degli eteri dei nitrofenilazo-β-naftoli precedentemente descritti. Per azione del

calore dà etere etilico dell'1-nitro-2-naftol e nitrato di p-nitrofenildiazonio, che con β-naftol fornisce p-nitrofenilazo-β-naftol, fusibile a 250-251°.

Etere etilico dell'α-naftilazo-β-naftol

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N=N-(\alpha)C_{10}H_7 \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

Cloridrato $C_{22}H_{18}N_2O . 2HCl$: ottenuto analogamente ai precedenti forma finissimi aghi di color bleu-violetto con riflesso metallico, stabili all'aria secca, facilmente decomposti dall'umidità.

Per azione del calore dà α-naftilazo-β-naftol, cloruro di etile ed acido cloridrico.

Bromidrato $C_{22}H_{18}N_2O . 2HBr$: forma fini aghetti di color verde cantaride, che si decompongono facilmente all'aria umida o coll'acqua e che per azione del calore dànno α-naftilazo-β-naftol, bromuro di etile e acido bromidrico.

Nitrato $C_{22}H_{18}N_2O . 2HNO_3$: cristallizza dall'etere, aggiungendo acido nitrico ad una soluzione eterea dell'etere etilico, in lunghi aghi piatti di color rosso-rame con riflesso metallico, fusibili a 62° con decomposizione.

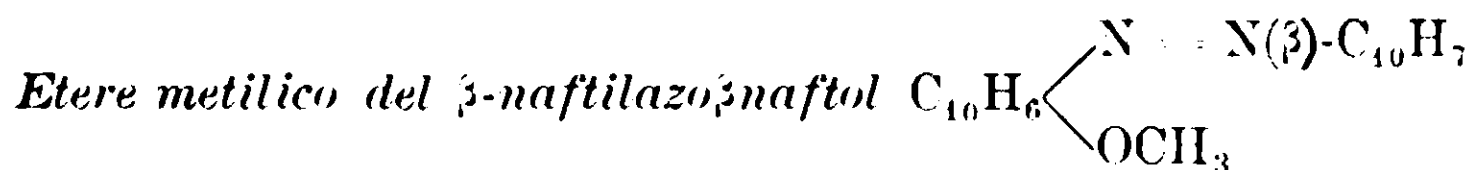
Gr. 0,1860 di sostanza diedero cc. 20,5 di azoto (Ho = 733,103 t = 17°), ossia gr. 0,023098.

Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{22}H_{18}N_2O . 2HNO_3$: Azoto 12,38.
Trovato : Azoto 12,41.

Molto solubile in cloroformio, meno nell'alcool e nell'etere, è quasi insolubile nel benzolo e nella ligroina.

Scaldato cautamente si scinde in etere etilico dell'1-nitro-2-naftol. fusibile a 104-105° e in nitrato di α-naftildiazonio, che copulato con β-naftol, fornì α-naftilazo-β-naftol, fusibile a 230°. Con acqua dà acido nitrico ed etere etilico dell'α-naftilazo–β-naftol, fusibile a 105-106°.

Etere metilico del β-naftilazoβnaftol $C_{10}H_6 \begin{cases} N=N(\beta)\text{-}C_{10}H_7 \\ OCH_3 \end{cases}$

Cloridrato $C_{21}H_{16}N_2O.2HCl$: si ottiene nel modo solito colla soluzione eterea di acido cloridrico e forma finissimi aghetti, di color

verde cantaride, poco stabili all'aria, e che scaldati si scindono in β-naftilazo-β-naftol. fusibile a 176°, in cloruro di metile e in acido cloridrico.

Bromidrato $C_{21}H_{16}N_2O \cdot 2HBr$: ottenuto nello stesso modo del cloridrato colla soluzione eterea di acido bromidrico, è costituito da aggregati di finissimi aghetti di color caffè.

Nitrato $C_{21}H_{16}N_2O \cdot 2HNO_3$: forma finissimi aghetti lucenti, di un verde cupo intenso, che si fondono a 80-81° con decomposizione e si possono ottenere facilmente per aggiunta di acido nitrico ad una soluzione eterea dell'etere metilico.

gr. 0,1718 di sostanza diedero cc. 19.5 (Ho = 723,128, t = 17°), ossia gr. 0,021668.

Cioè su cento parti:

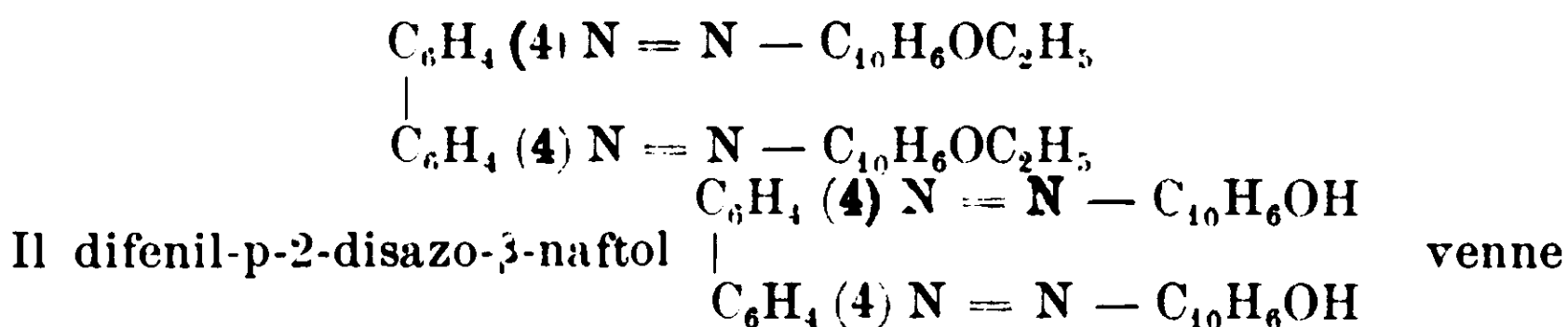
Azoto: Calcolato per $C_{21}H_{16}N_2O \cdot 2HNO_3$: 12,78

Trovato: 12,61.

Solubile in cloroformio e in alcool, si scioglie meno nell' etere ed è quasi insolubile in benzolo e in ligroina.

Scaldato cautamente verso il punto di fusione fornì etere metilico dell'1-nitro-2-naftol, fusibile a 127-128° e nitrato di β-naftildiazonio che con β-naftol diede β-naftilazo-β-naftol, fusibile a 176°. Dall'acqua viene facilmente decomposto in acido nitrico ed etere metilico del β-naftilazo-β-naftol. fusibile a 94-95°.

Etere dietilico del difenil-p-2-disazo-β-naftol

$$\begin{array}{l} C_6H_4\,(4)\,N = N - C_{10}H_6OC_2H_5 \\ | \\ C_6H_4\,(4)\,N = N - C_{10}H_6OC_2H_5 \end{array}$$

Il difenil-p-2-disazo-β-naftol $\begin{array}{l} C_6H_4\,(4)\,N = N - C_{10}H_6OH \\ | \\ C_6H_4\,(4)\,N = N - C_{10}H_6OH \end{array}$ venne ottenuto, per azione del cloruro di tetrazodifenile (dal cloridrato di benzidina, nitrito sodico e acido cloridrico) sul β-naftol in soluzione alcalina sotto forma di un precipitato rosso-bruno, quasi insolubile nei solventi ordinari, tranne che nel benzolo e nel toluene.

Dal toluene si ottiene sotto forma di polvere microcristallina, di color verde-cupo con riflessi metallici, fusibile verso 275°.

I. Gr. 0,2012 di sostanza fornirono gr. 0.5748 di anidride carbonica e gr. 0,0900 di acqua.

II. Gr. 0.0948 di sostanza fornirono cc. 9.3 di azoto (H_0=735,577 t = 15°), ossia gr. 0,010602.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{32}H_{22}N_4O_2$
	I	II	
Carbonio	77,82	—	77,73
Idrogeno	4,97	—	4,45
Azoto	—	11.18	11,33

Quasi insolubile nell'alcool. nell'etere, nel cloroformio e nella ligroina. si scioglie poco a caldo, pochissimo a freddo nei benzolo e nel toluene.

Nell'acido solforico concentrato è solubile con colorazione azzurra che tende al violetto.

Per azione del solfato di etile in piccolo eccesso in presenza di forte quantità di soluzione di potassa caustica al 50 %, si può ottenere l'etere dietilico, che si separa agevolmente dall'ossiazo-composto non eterificato, trattando il prodotto della reazione con etere, e quindi aggiungendo alla soluzione eterea, ben seccata su cloruro di calcio, soluzione eterea di acido cloridrico. Si precipita il cloridrato, che viene raccolto, lavato con etere e quindi decomposto con soluzioni alcaline diluite. Il prodotto così ottenuto cristallizzato dall'alcool costituisce l'etere dietilico del difenil-p2-disazoβnaftol allo stato di purezza, polvere microcristallina rossa, fusibile verso 98-100°.

Gr. 0 1478 di sostanza diedero cc. 13,2 di azoto (Ho = 733, 984 t = 17°), ossia gr. 0.014 891.

Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{36}H_{30}N_4O_2$: Azoto 10,18

Trovato : Azoto 10,07.

È molto meno solubile nei comuni solventi organici degli altri eteri di arilazo-βnaftoli finora preparati : si scioglie poco a caldo nell'alcool, nell'etere, nel benzolo, nel cloroformio, molto meno a freddo; è quasi insolubile nella ligroina. È solubile negli acidi concentrati e leggermente nei diluiti con colorazione bleu-violetta.

Scaldato con acidi diluiti si saponifica facilmente, dando origine a difenil-p_2-disazo-βnaftol, fusibile verso 275°.

Cloridrato $C_{36}H_{30}N_4O_2 . 4HCl$: è costituito da una massa cristallina di color verde-cupo a nero, a riflesso metallico che si ottiene

aggiungendo acido cloridrico sciolto in etere ad una soluzione eterea ben secca di etere dietilico.

Bromidrato $C_{36}H_{30}N_4O_2 . 4HBr$: ottenuto colla soluzione eterea di acido bromidrico in modo analogo al cloridrato, forma finissimi cristalli di color verde-scuro, dotati di riflessi metallici.

Nitrato $C_{36}H_{30}N_4O_2 . 4HNO_3$: venne ottenuto per azione della soluzione eterea di acido nitrico sull'etere dietilico sciolto in etere assoluto e forma una massa di cristalli aghiformi minutissimi di color verde-scuro, con riflessi metallici bronzati, fusibili a 60–61°.

Gr. 0,3110 di sostanza diedero cc. 38,5 di azoto (H_0 = 730,115 t = 16°), ossia gr. 0,043383. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{36}H_{30}N_4O_2 . 4HNO_3$: Azoto 13,96.
Trovato: » 13,94.

Pochissimo solubile in alcool, in etere, in benzolo e in ligroina. si scioglie di più in cloroformio.

Per azione del calore si scinde in etere etilico dell'1-nitro-2naftol e in nitrato di tetrazodifenile, che copulato con β-naftol fornisce il difenil-p_2-disazo-βnaftol. fusibile verso 275°.

Con acqua il nitrato si scinde in etere dietilico del difenil-p_2-disazo-β-naftol, e acido nitrico.

Torino — Istituto Chimico della R. Università — Giugno 1913.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

Studi sulle soluzioni colloidi
II. Sistema acido tannico, acqua, acido acetico.
Nota di E. PATERNO' e G. SALIMEI

Nel 1889 ([1]) uno di noi osservava, che una medesima sostanza poteva dare in un solvente una vera soluzione ed in un altro una soluzione cosidetta colloide, fondandosi principalmente sul diverso comportamento dell'acido tannico in acqua ed in acido acetico, e ne deduceva da un lato che « La proprietà colloide di una sostanza non è una qualità intrinseca inerente alla molecola dei corpi, ma è una proprietà relativa che si manifesta in presenza di un solvente e di un altro no » ; dall'altro lato faceva l'ipotesi che in presenza dell'aqua l'acido tannico e le sostanze colloidi subiscono, senza passare allo stato di vera ed effettiva soluzione, un rigonfiamento e dànno dei miscugli trasparenti ed omogenei. L'una e l'altra di queste supposizioni hanno ricevuto in seguito larga conferma, ed oggi l'ipotesi che le cosidette soluzioni colloidi siano delle sospensioni è generalmente ammessa. Similmente numerosi altri esempi si sono raccolti di sostanze che sono colloidi in un solvente, e dànno con un altro delle vere soluzioni ([2]). Ma per quello che riguarda l'acido tannico, cioè la sostanza appunto che diede campo a queste osservazioni sono sorti dei dubbii intorno alla sua *solubilità nell'acido acetico.*

Sabaneef in una memoria « Ricerche crioscopiche sopra le sostanze colloidi col metodo di Raoult » pubblicata nel « Giornale della Società Russa di fisica e chimica » ([3]) partendo da un concetto diametralmente opposto a quello di Paternò, ammettendo cioè che « le soluzioni colloidi sono vere soluzioni, e che le loro proprietà specifiche, le cosidette proprietà colloidali, dipendono dal peso molecolare più o meno elevato », ha non solo combattuto le opinioni del Paternò, ma ha sollevato dei dubbii sulla esattezza delle esperienze. In un punto ha perfettamente ragione ed è sul peso molecolare dell'acido gallico ; ma avrebbe potuto accorgersi dai dati delle esperienze che si trattava di un grossolano errore materiale. e che, scrivendo

([1]) Gazzetta Chimica t. XIX pag. 684.
([2]) Paternò, Gazzetta chimica 1889.
([3]) T. XXI, 115 e T. XXII, 103 (1890).

185 invece di 18500, il peso molecolare si veniva ad avvicinare notevolmente a quello dell'acido gallico che è 168.

Ma per il tannino la cosa è assai diversa. Il Sabaneef deduce dalle sue esperienze, per il tannino commerciale, il peso molecolare 1104 per soluzioni acquose, e 1113 per quelle di acido acetico, onde la conseguenza che il *tannino è solubile nei due solventi*; con tannino puro giunge invece al peso molecolare 1322 cioè ad un peso molecolare quattro volte la formula empirica $C_{14}H_{10}O_9$.

Il Walden [1], molti anni dopo, nella sua nota « sopra la pretesa identità del tannino coll'acido α-digallico », identità del resto che già era stata esclusa formalmente dal Paternò fino dal 1889, con soluzioni di tannino in acetone ebbe risultati che notevolmente si accordano a quelli del Sabaneef, e tanto l'uno quanto l'altro spiegano i risultati ottenuti dal Paternò con la soluzione acetica di tannino, ammettendo che l'acido tannico non fosse stato completamente secco.

Noi abbiamo creduto necessario di risolvere la questione definitivamente con uno studio più completo. In una prima serie di esperienze ci siamo proposti di studiare crioscopicamente il comportamento dell'acido tannico in acido acetico e in acqua, e nei miscugli dei due solventi in ogni proporzione, nella speranza di trovare il limite in cui l'acido tannico da sciolto (in acido acetico) passasse allo stato di sospensione colloide (in acqua). Come però vedremo questo risultato non fu raggiunto.

L'acido tannico adoperato in questa prima serie di ricerche era acido puro di Kahlbaum, purificato col metodo di Rosenheim e Schidrowitz [2], lasciava un residuo di cenere di 0,04 % ed il suo potere rotatorio $[\alpha]_D^{18}$ era + 70,09 per una concentrazione del 10,55 %; nell'acqua anche in soluzione concentrata non abbassa sensibilmente il punto di congelamento. L'acido acetico era stato purificato per successive cristallizzazionl, ed aveva il punto di congelazione a 16°,02. La concentrazione delle soluzioni di acido acetico si determinava titolandolo con soda normale.

L'apparecchio crioscopico adoperato era un apparecchio comune e non sono state prese cure speciali.

L'acido tannico adoperato in queste esperienze era diseccato

(1) Ber. XXXI, 3167 (1898).
(2) Journal of the Chem. Society, vol. 73 pag. 878. 1898.

sopra il cloruro di calcio alla temperatura di circa 35-40° ed aveva tutta l'apparenza di un prodotto secco; come vedremo però il prodotto così diseccato perde ancora notevolmente dell'acqua pel diseccamento nel vuoto a più alta temperatura.

I risultati ottenuti furono i seguenti:

1) *Acido tannico in acqua pura*

Acido tannico °/₀	Abbassamento
5	0°,02
10	0°,04
20	0°,08
30	0°,12
40	0°,14
50	0°,16.

In queste determinazioni la soluzione anche al 5 °/₀ diventa opaca pel raffreddamento e poi vischiosa e densa.

2) *Acido acetico* 4,54 °/₀ *Temperatura di cong.* — 1°,60

Tannino per cento	
0,75	— 1°,52
1,83	— 1°,53
3,17	— 1°,55
9,22	— 1°,56.

Si vede che non solo il tannino ad una concentrazione di più del 9 °/₀ non produce abbassamento, ma si ha anzi un leggero innalzamento.

3) *Acido acetico* 10,61 °/₀ *Temp. di cong.* — 3°,84

Tannino °/₀	Temp. di cong.
0,72	— 3°,83
1,75	— 3°,84
3,14	— 3°,81
5,74	— 3°,72
9,44	— 3°,71
20,72	— 3°,74.

Anche da questi risultati si deduce che la presenza del tannino non ha alcuna azione, o al più deve ammettersi che genera un leggero innalzamento.

4) *Acido acetico* 15 % *Temp. di cong.* — 5°,15

Tannino %	Temp. di cong.
1,72	— 5°,14
3,73	— 5°,13
5,17	— 5°,06
9,61	— 5°,06
13,21	— 5°,03
22,82	— 4°,98

L'andamento è come nei casi precedenti.

5) *Acido acetico* 20,73 % *Temp. di cong.* — 7°,18

Tannino %	Temp. di cong.
1,42	— 7°,15
4,06	— 7°,08
8,13	— 7°,08
15,64	— 7°,02

Come nei casi precedenti.

6) *Acido acetico* 25,7 % *Temp. di cong.* — 8°,92

Tannino %	Temp. di cong.
1,09	— 8°,92
3,20	— 8°,92
4,62	— 9°,18
7,16	— 9°,10
12,58	— 9°,00

Si ha un leggero abbassamento.

7) *Acido acetico* 30,14 % *Temp. di cong.* — 10°,90

Tannino %	Temp. di cong.
0,89	— 11°,00
2,14	— 11°,06
5,26	— 11°,10
11,47	— 11°,11

Leggero abbassamento.

8) *Acido acetico* 36,3 % *Temp. di cong.* — 12°,94

Tannino %	Temp. di cong.
3,06	— 12°,95
6,34	— 12°,98
12,21	— 13°,11
21,91	— 13°,13
30,48	— 13°,24

Leggero abbassamento.

9) *Acido acetico* 39,9 % *Temp. di cong.* — 14°,60

Tannino %	Temp. di cong.
2,29	— 14°,64
5,60	— 14°.65
14,64	— 14°,88
23,91	— 14°,92

Leggero abbassamento.

10) *Acido acetico* 46,48 % *Temp. di cong.* — 21°,4

Tannino %	Temp. di cong.
2,56	— 21°,42
7,08	— 21°,50
20,11	— 21°,75

Queste determinazioni sono meno attendibili delle precedenti perchè disturbate da notevole soprafusione.

11). *Acido acetico* 54,37 % *Temp. di cong.* — 27°,4

Tannino %	Temp. di cong.
2,76	— 27°,65
8,27	— 28°,00
19,99	— 29°,04

12) *Acido acetico* 62,29 % *Temp. di cong.* — 26°,9

Tannino %	Temp. di cong.
2,82	— 26°,92
4,78	— 26°,80
11,22	— 27°,43
11,54	— 27°,80

13) *Acido acetico* 71,44 % *Temp. di cong.* — 18°,4

Tannino %	Temp. di cong.
2,75	— 17°,6
8,57	— 17°,5
13,46	— 18°,0

14) *Acido acetico* 76,61 % *Temp. di cong.* — 12°,24

Tannino %	Temp. di cong.
2,68	— 12°,4
8,84	— 12°,3
20,47	— 12°,7

15) *Acido acetico* 85,24 % *Temp. di cong.* — 2°,5

Tannino %	Temp. di cong.
2,67	— 2°,50
6,30	— 2°,60
11,83	— 2°,60
24,93	— 2°,60

16) *Acido acetico* 90,41 % *Temp. di cong.* + 3°,34

Tannino %	Temp. di cong.
2,60	+ 3°,32
8,78	+ 3°,48
17,23	+ 3°,49
26,70	+ 3°,18

17) *Acido acetico* 96,01 % *Temp. di cong.* + 12°,0

Tannino %	Temp. di cong.	Abb. term.
1,51	+ 11°,88	0,12
6,02	+ 11°,79	0,21
7,62	+ 11°,69	0,31
11,75	+ 11°,63	0,37
11,67	+ 11,°64	0,36

18) *Acido acetico glaciale* *Temper. cong.* + 16°,02

Tannino %	Temp. di cong.	Abbass. term.
0,95	+ 15°,94	0,08
2,17	+ 15°,90	0,12
5,47	+ 15°,86	0,16
8,45	+ 15°,78	0,24

In tutte le determinazioni dal n. 1 al n. 16 le soluzioni di concentrazione crescente erano ottenute aggiungendo nuovo acido tannico alla soluzione precedente, dopo averne determinato il punto di congelamento. Nelle ultime due (n. 17 e n. 18) invece si sono preparate tante soluzioni quante sono state le determinazioni fatte.

Prima di discutere i risultati di queste esperienze dobbiamo notare che con esse è stato ancora determinato il diagramma dei punti di congelazione dei miscugli di acqua ed acido acetico.

I numeri da noi ottenuti sono i seguenti:

Acqua	Acido acetico	Temperatura cong.
100	0,0	
95,46	4,54	— 1°,60
89,39	10,61	— 3°,84
85,00	15,00	— 5°,15
79,27	20,73	— 7°,18
74,30	25,7	— 8°,92
69,86	30,14	— 10°,90
63,7	36,3	— 12°,96
60,91	39,09	— 14°,60
53.52	46,48	— 21°,4
45.63	54,37	— 27°,4
37,71	62,29	— 26°,9
28,56	71,44	— 18°,4
23,39	77,61	— 12°,24
14,70	85,24	— 2°,5
9,59	90,41	+ 3°,34
3.99	96.61	+ 12°
0,0	100,00	+ 16°,02

Nel diagramma n. 1 sono trasportati questi risultati i quali si accordano molto bene con quelli ottenuti da Rudorff, De Coppet, Grimaux, Dahms, Orloff.

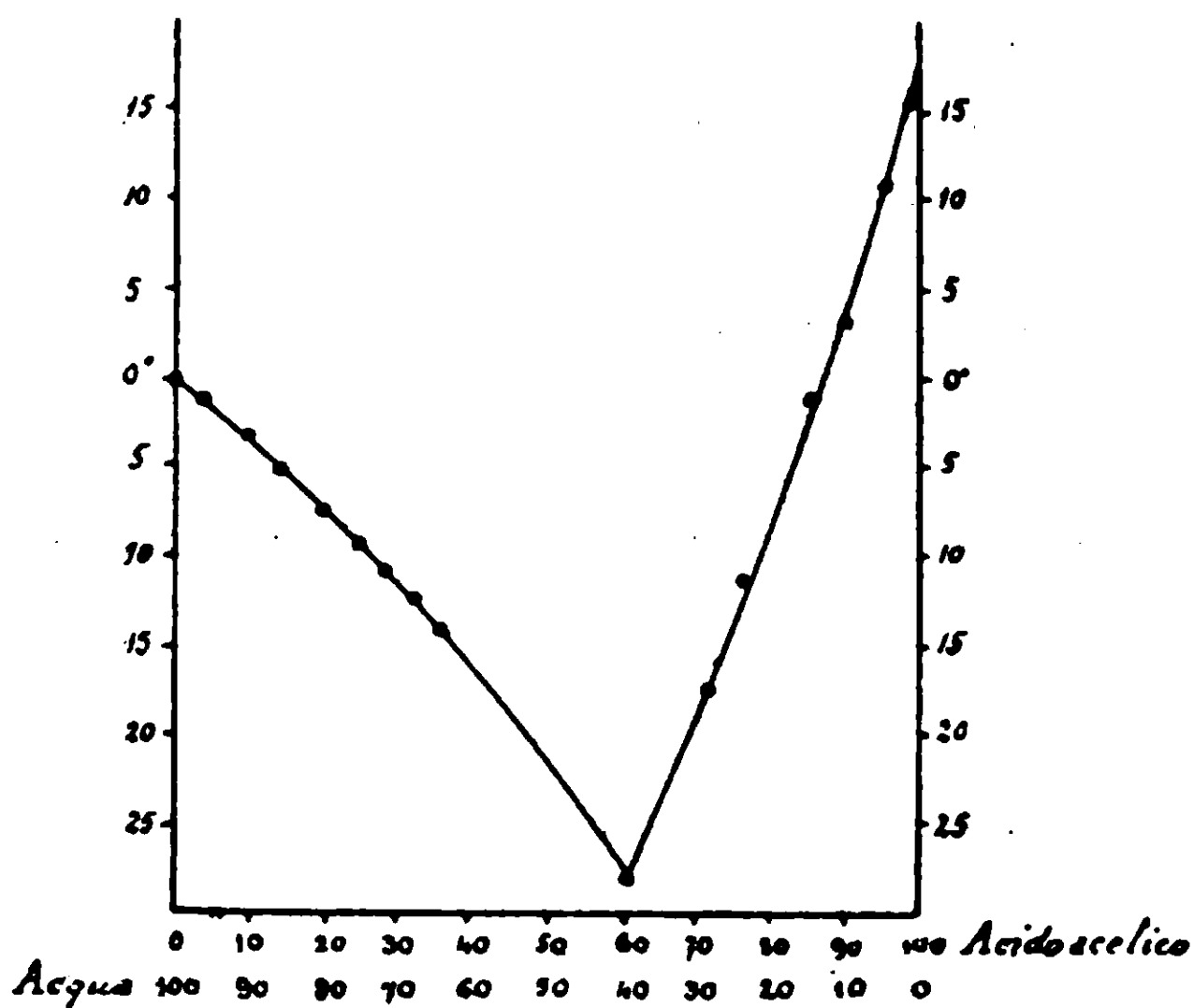



Fig. 1

Inoltre in queste esperienze bisogna escludere ogni sospetto che i risultati siano esclusivamente dovuti alla presenza di umidità nell'acido tannico, perchè nelle prime determinazioni, aggiungendo anche circa il 23 °/₀ di tannino (n. 4), si ha un innalzamento, cosa che assai poco probabilmente sarebbe potuto avverarsi se si fosse fatta sentire l'azione dell'acqua contenuta nel tannino.

Abbiamo voluto vedere preliminarmente quale influenza la presenza dell'acido tannico eserciti sul diagramma dei miscugli di acqua e di acido acetico e perciò abbiamo costruito altri due diagrammi dei punti di congelamento dei miscugli di acqua ed acido acetico in presenza del 10 e del 20 $^0/_0$ di acido tannico. Per ottenere questa rappresentazione grafica si è adoperato lo schema triangolare nel quale i vertici del triangolo equilatero rappresentano i tre componenti puri (acido acetico, acqua, tannino) i lati, i miscugli binari che i tre componenti formano a due a due nei differenti rapporti, e l'area

del triangolo tutti i miscugli ternari. Si sono così ricavati i diagrammi n. 2 e n. 3, che confrontati a quello n. 1, mostrano che

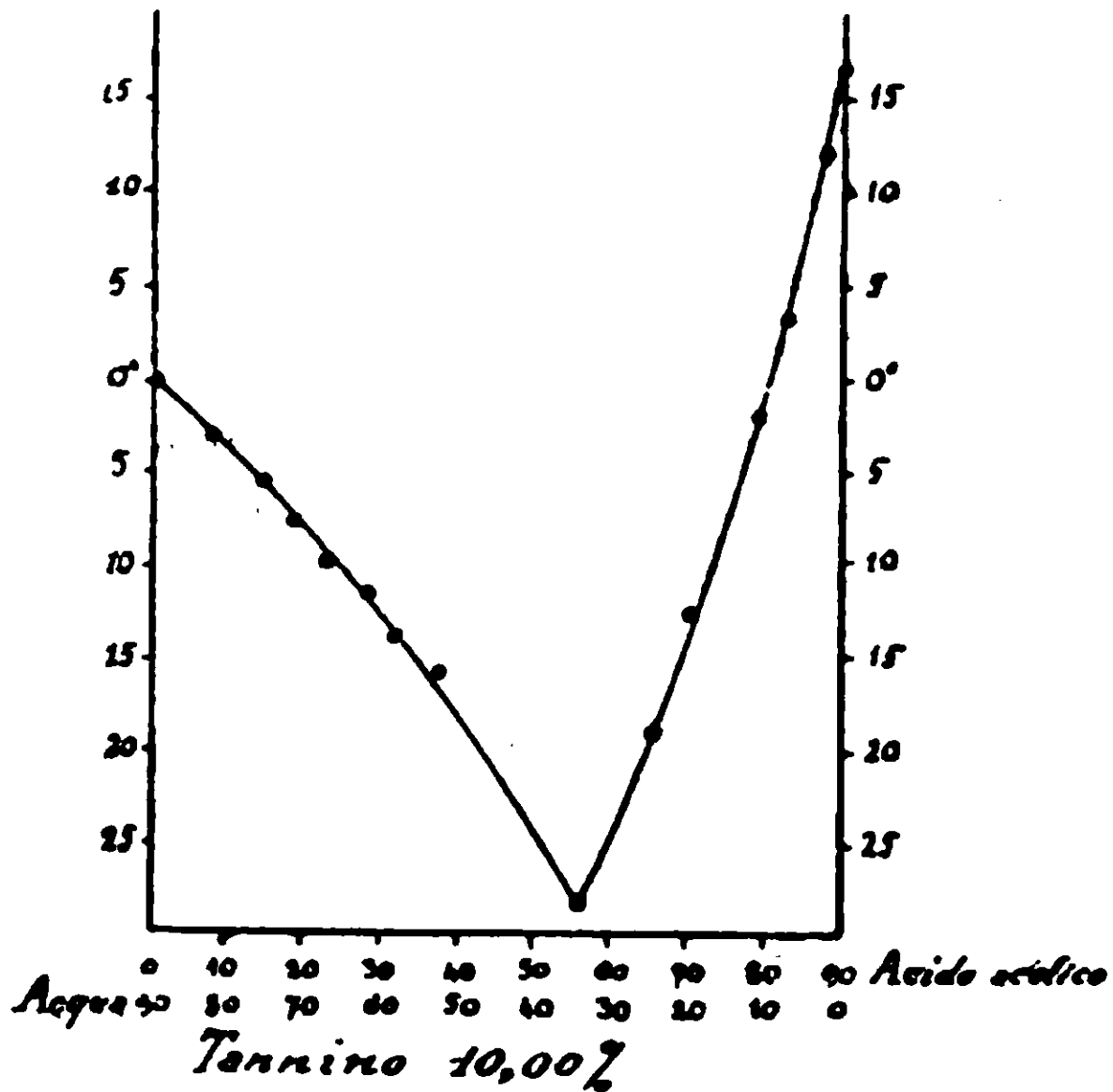



Fig. 2

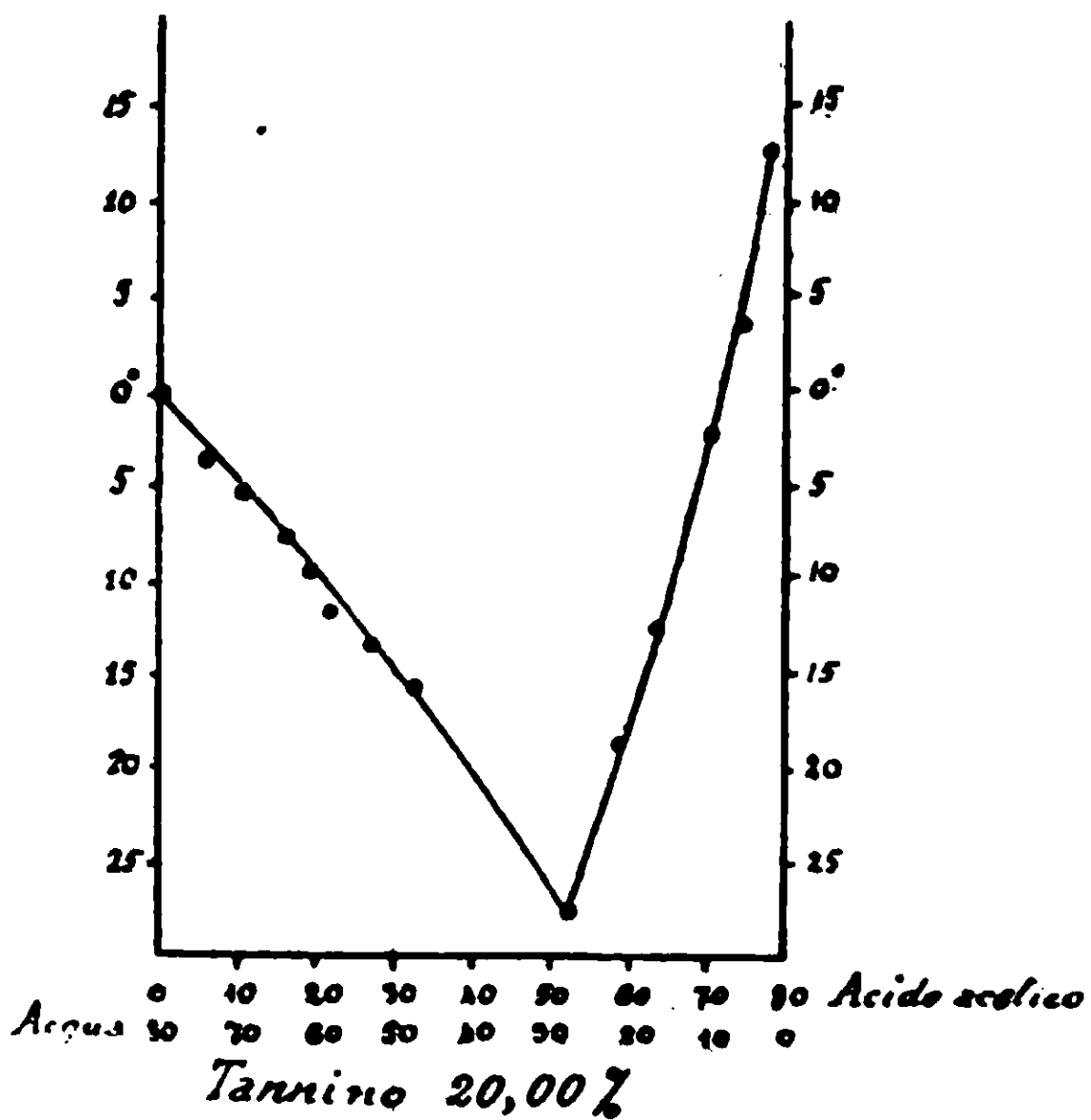



Fig. 3

la presenza dell'acido tannico non disturba l'andamento del fenomeno; che il massimo abbassamento resta all'incirca lo stesso, e

che soltanto si ha un leggero spostamento di esso in relazione alla concentrazione. L'eutettico si trova per l'acido acetico e l'acqua alla concentrazione di circa 60 di acqua per 40 di acido acetico, mentre la presenza del tannino richiede per ottenere l'eutettico una maggiore proporzione di acido acetico. E ciò può essere in relazione al fatto che il tannino conteneva dell'acqua.

Ma, passando ad esaminare il comportamento dell'acido tannico nei miscugli di acqua ed acido acetico, dai diagrammi dal n. 4 al n. 12 si osserva che in soluzioni diluite di acido acetico, sino all'avvicinarsi dell'eutettico, salvo le irregolarità dei primi tratti relative

FIG. 4

Acido acetico 4,54 %

FIG. 5

Acido acetico 10,61 %

FIG. 6

Acido acetico 15,00%

FIG. 7

Acido acetico 20,75%

FIG. 8

Acido acetico 25,70%

FIG. 9

Acido acetico 30,14%

FIG. 10

Acido acetico 36,30%

-14°,60

Acido acetico 39,90%

FIG. 12

Acido acetico 46,48%

FIG. 13

-12°,22

Acido acetico 76.61%

FIG. 14

-2°,40

Acido acetico 85,24%

FIG. 15

Acido acetico 90,41 %

FIG. 16

Acido acetico 96,01 %

FIG. 17

Acido acetico glaciale

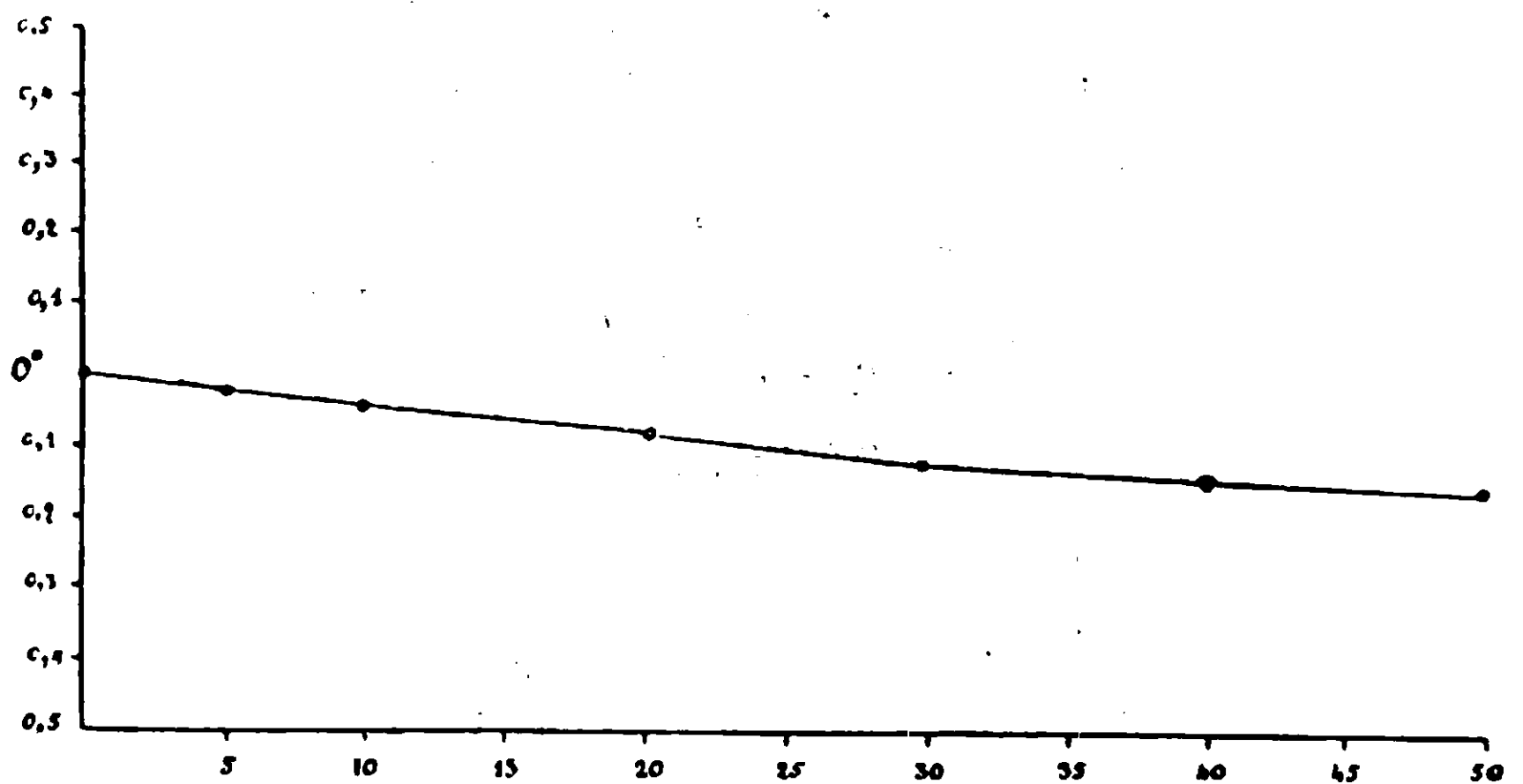
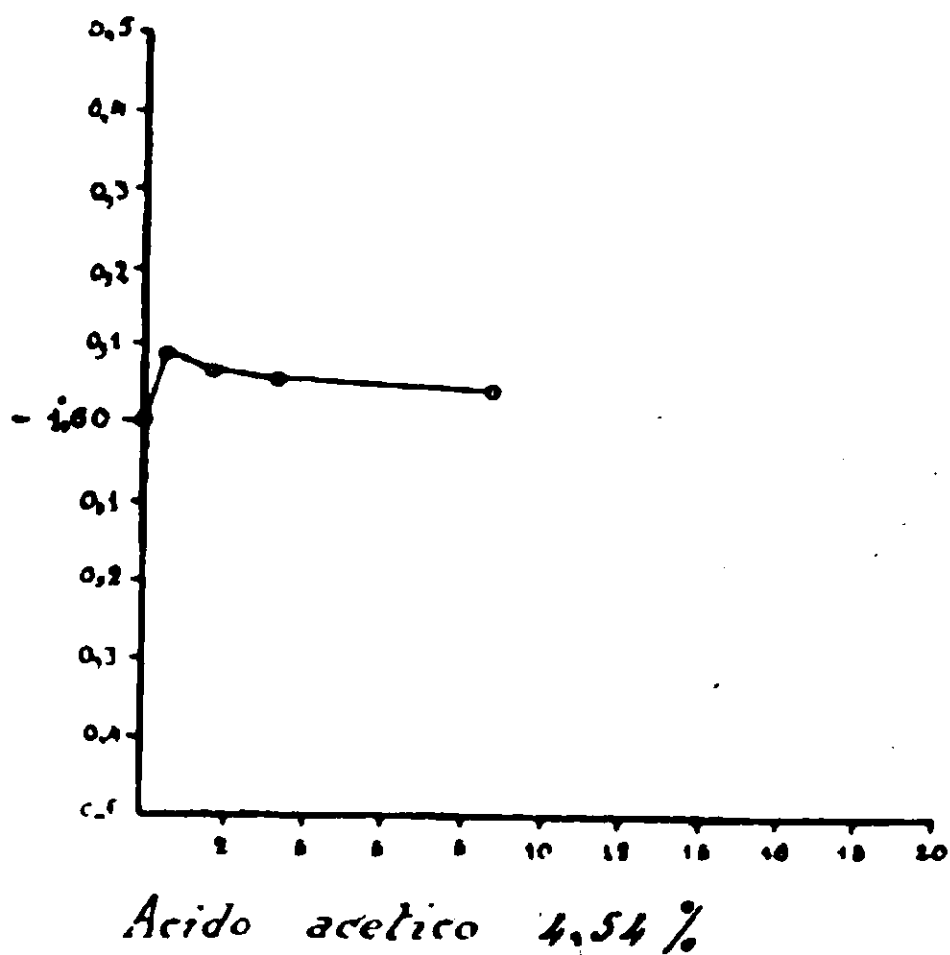
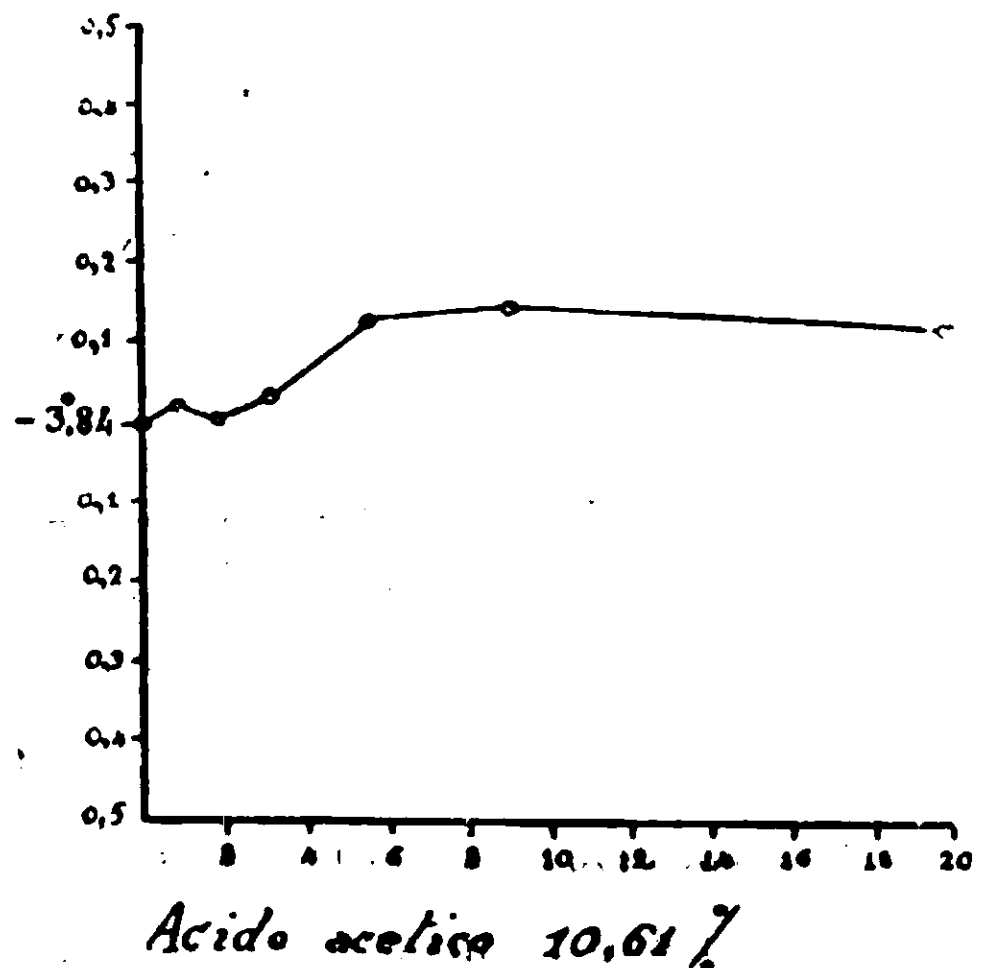
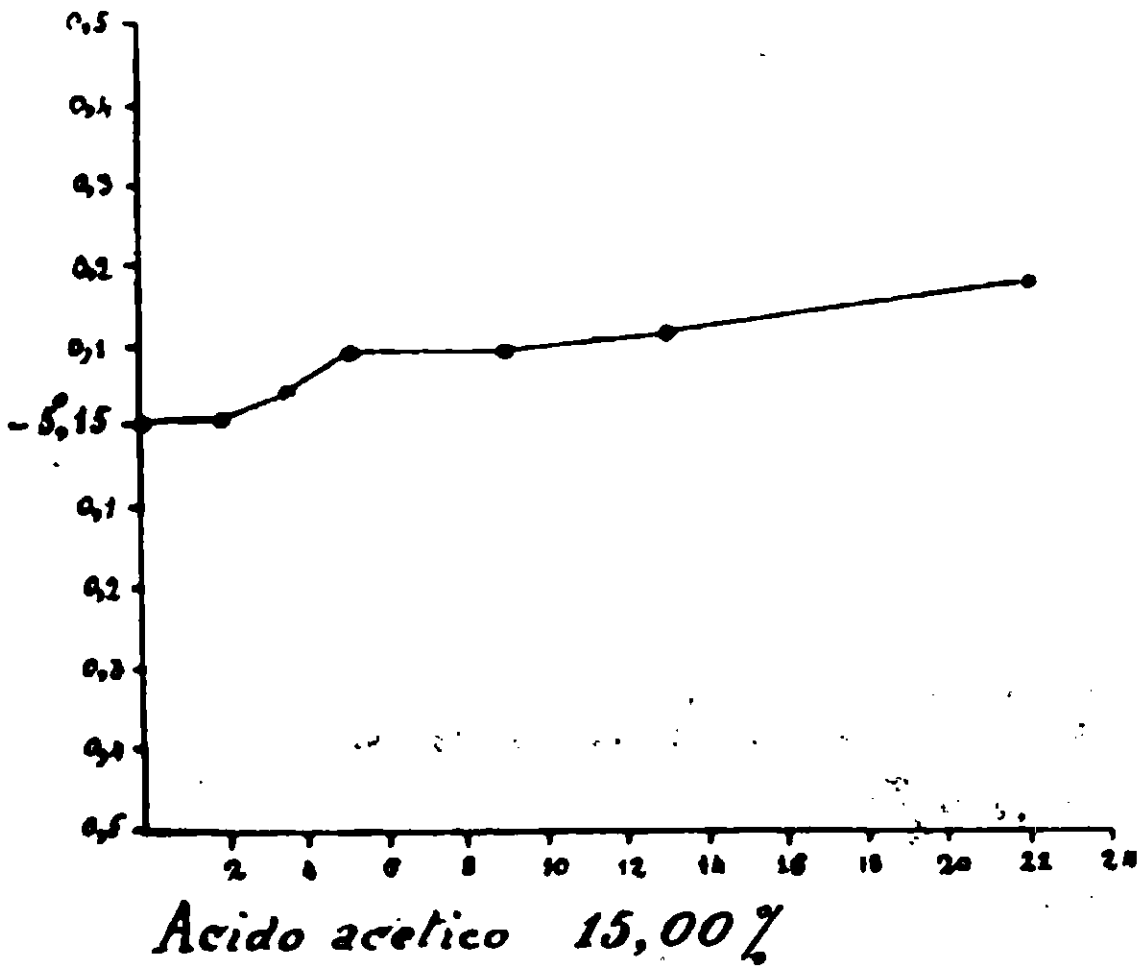
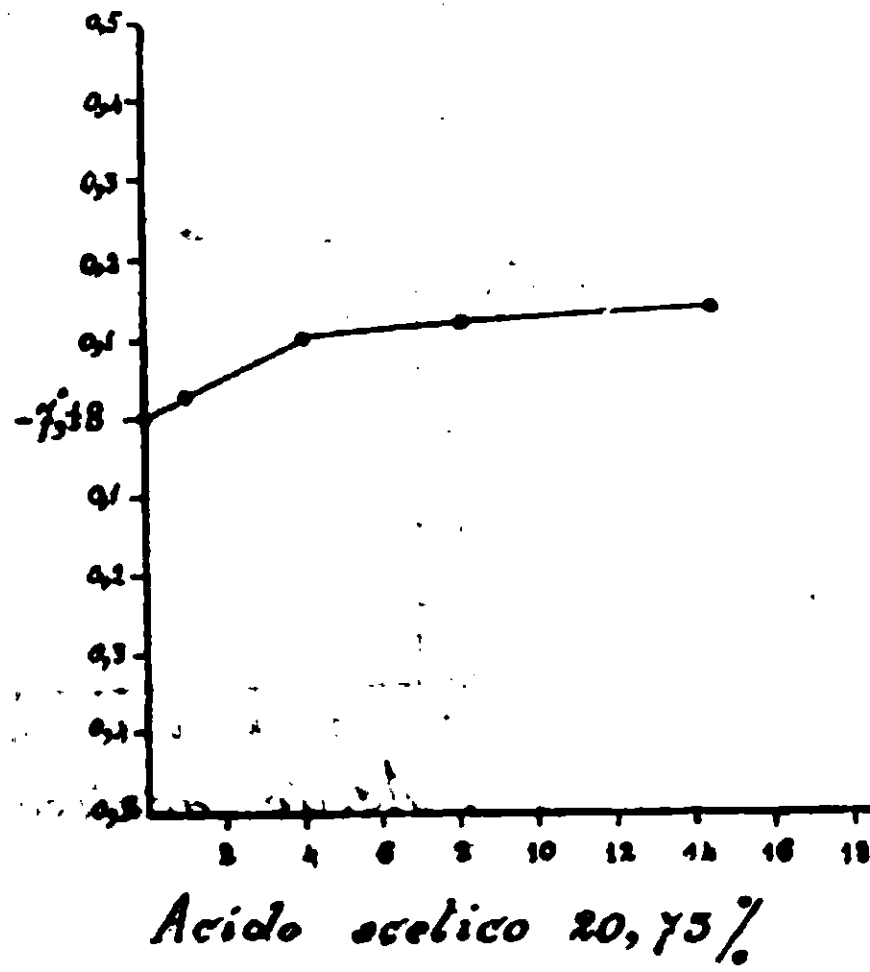
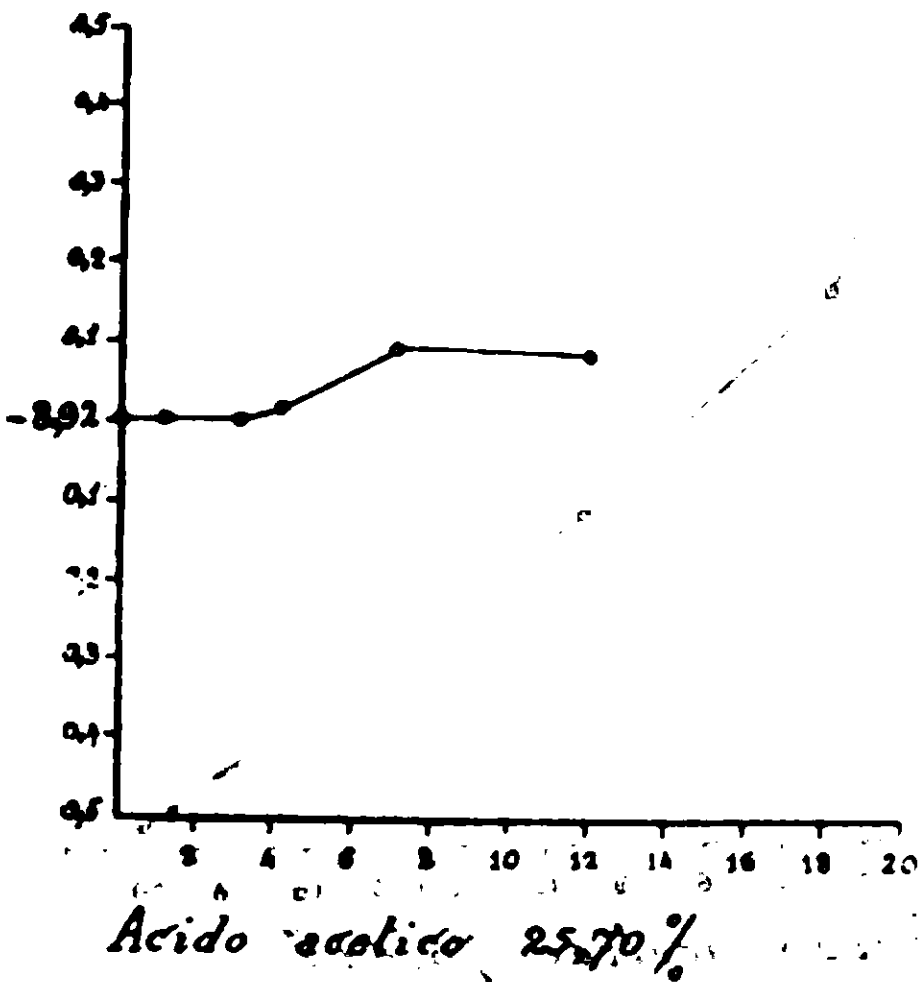
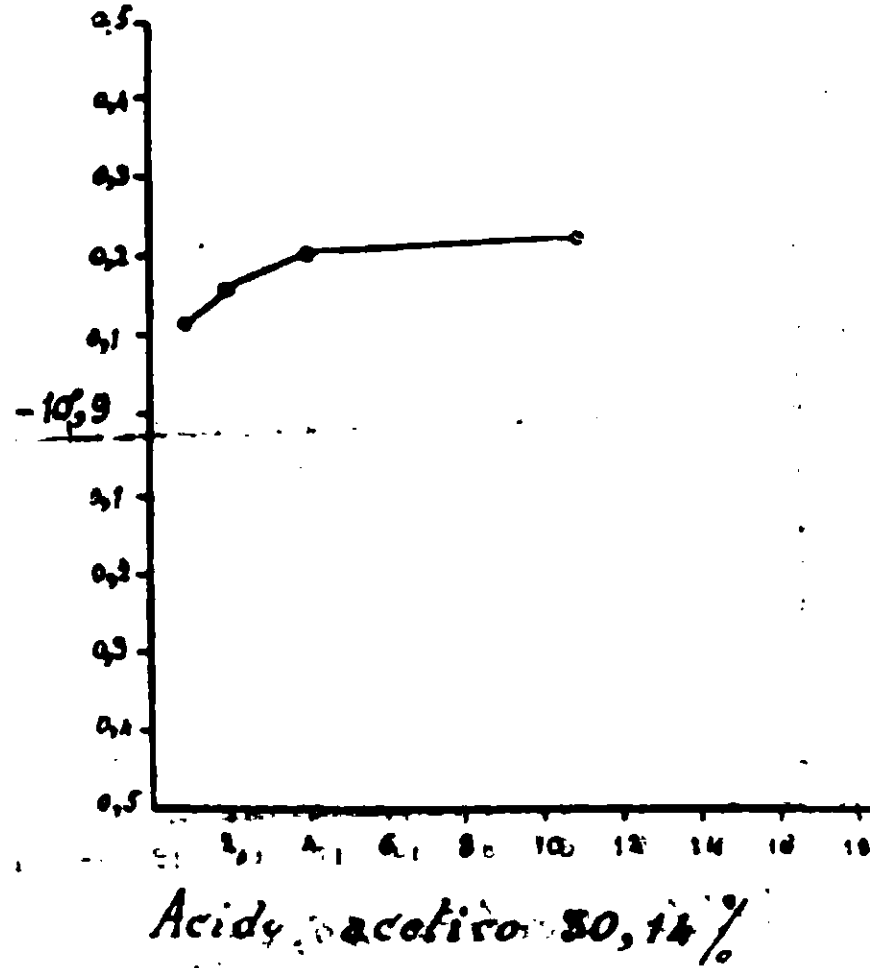
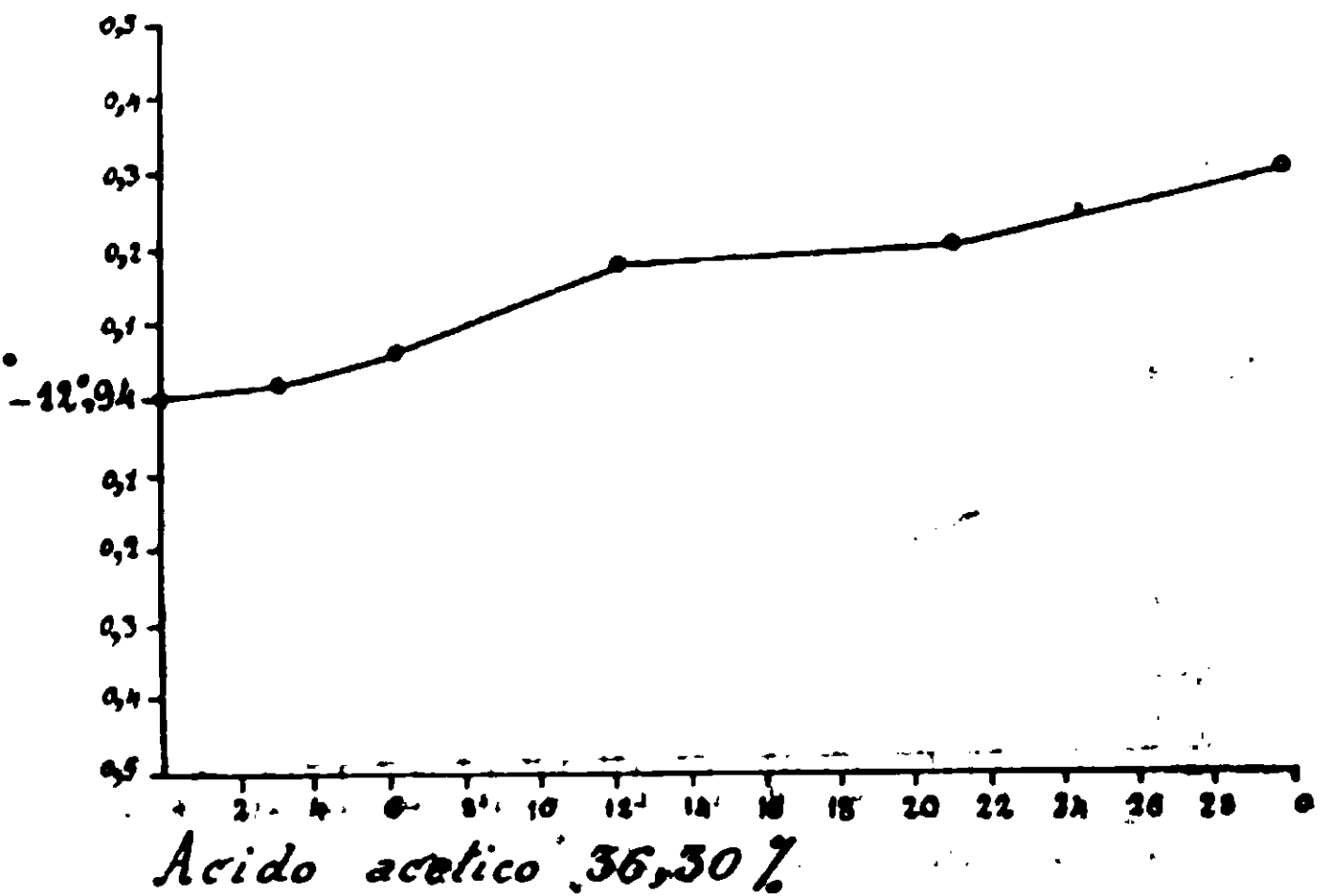
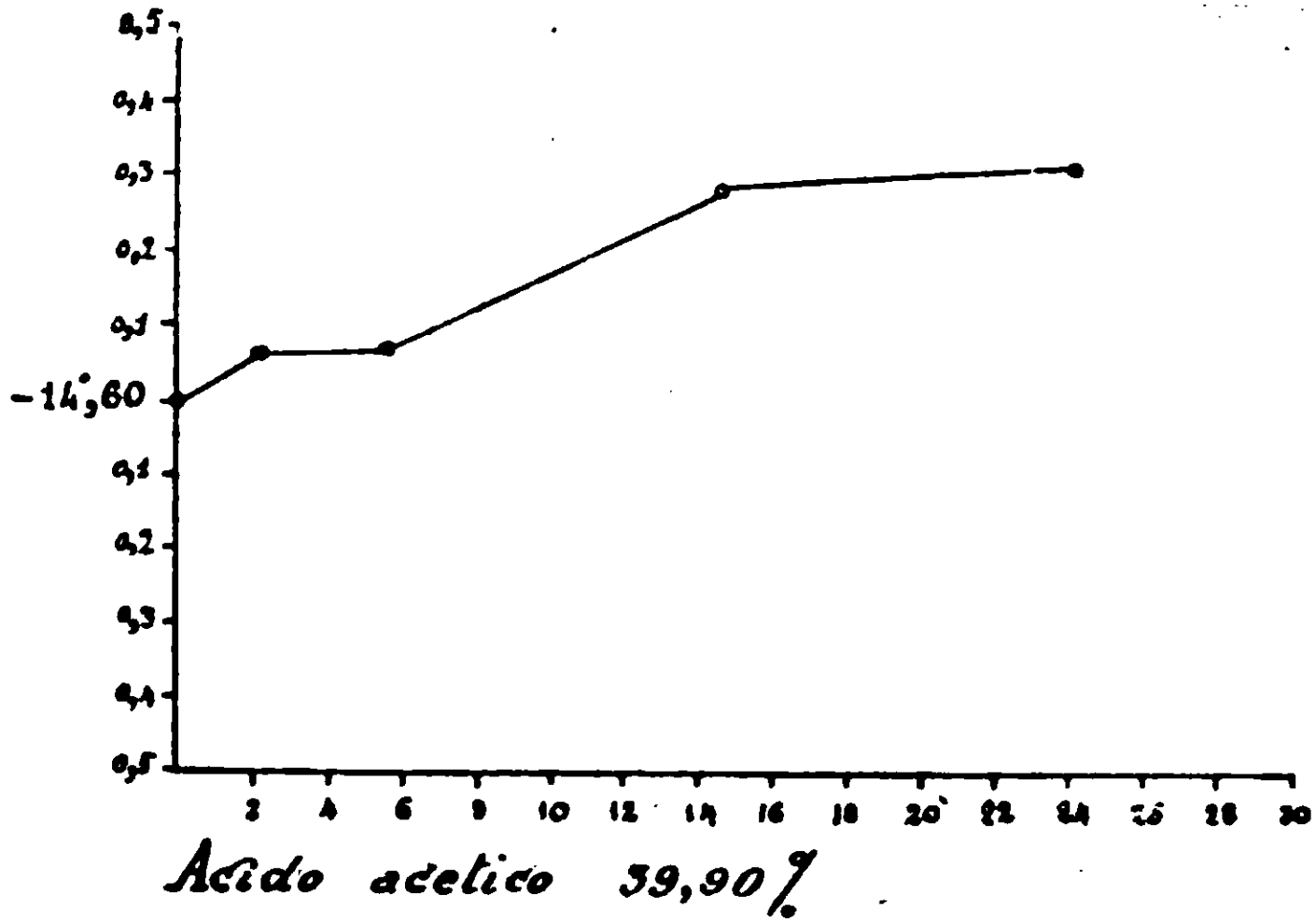
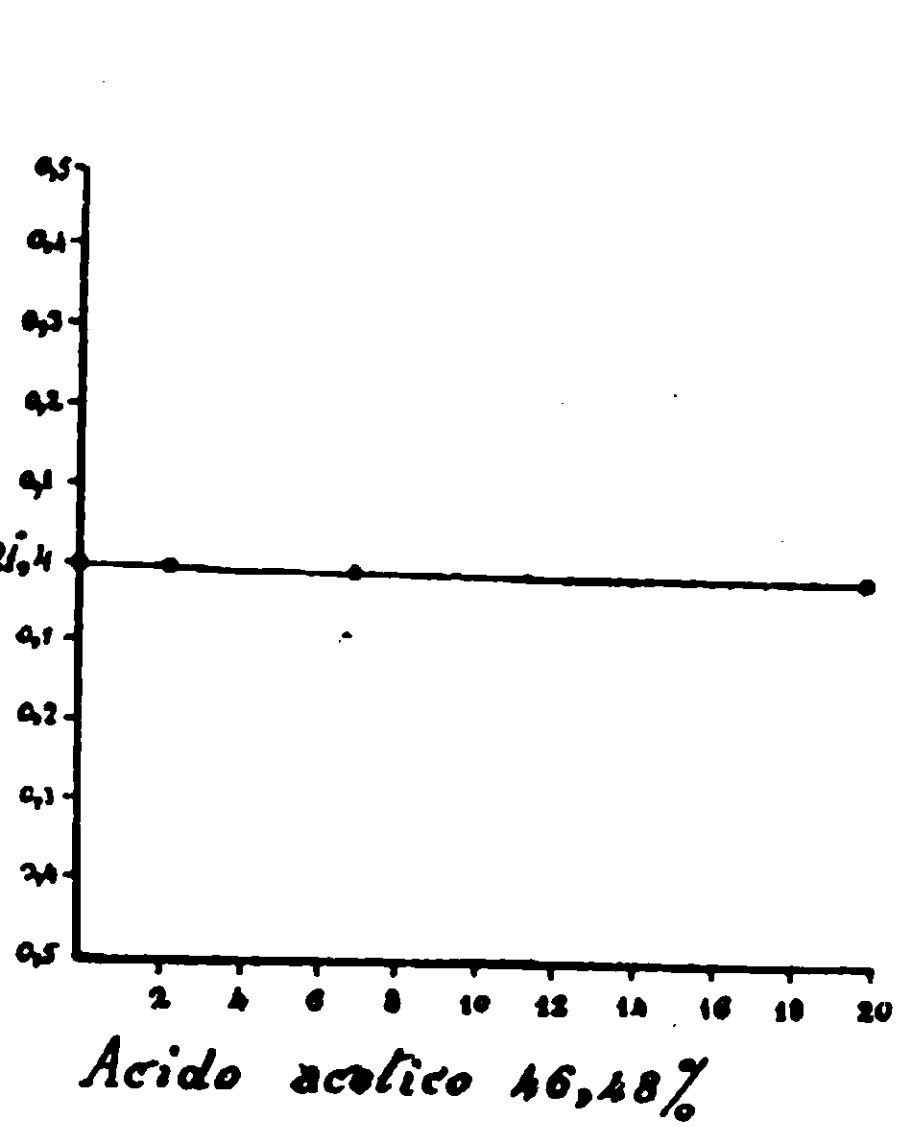
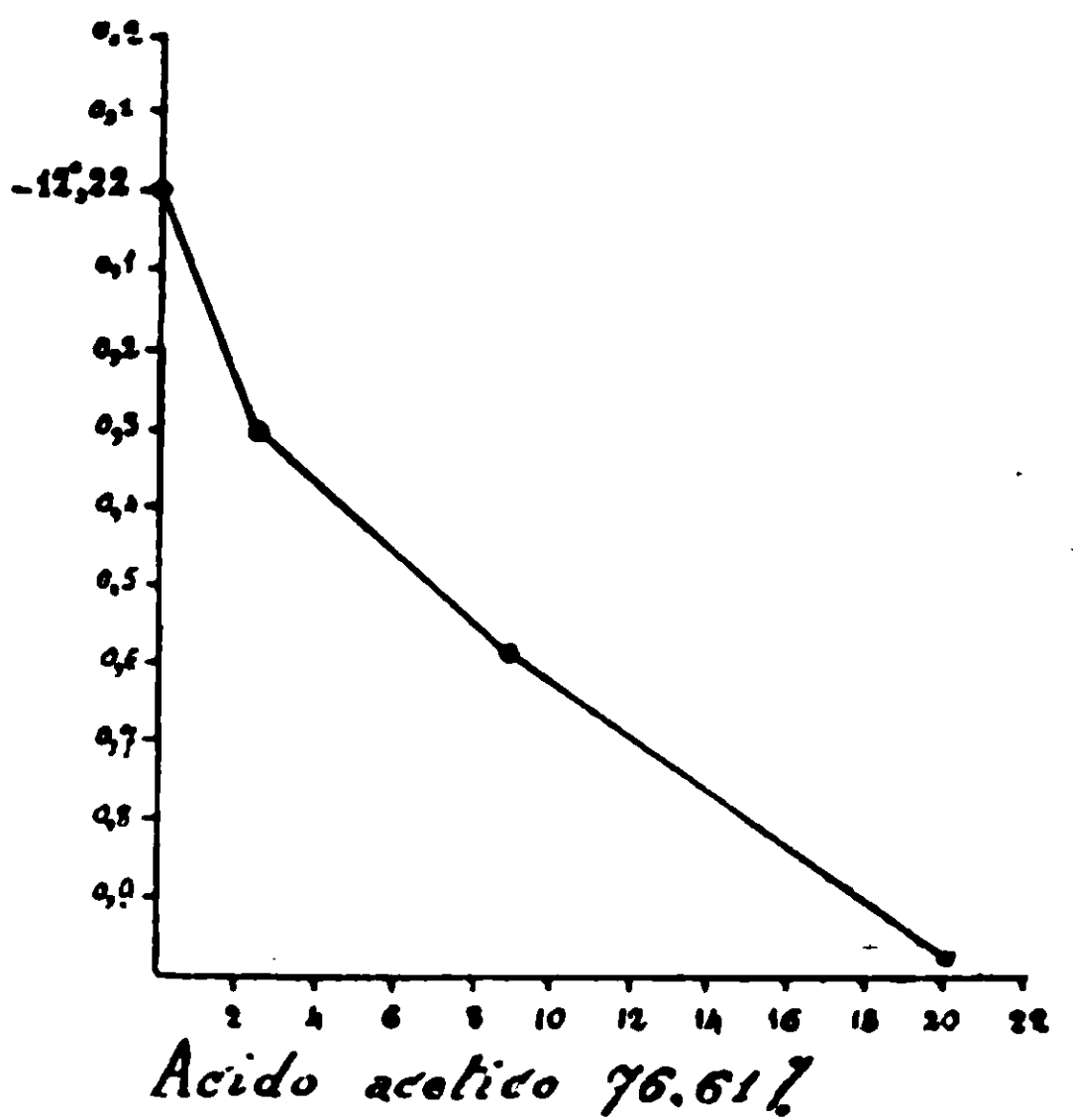
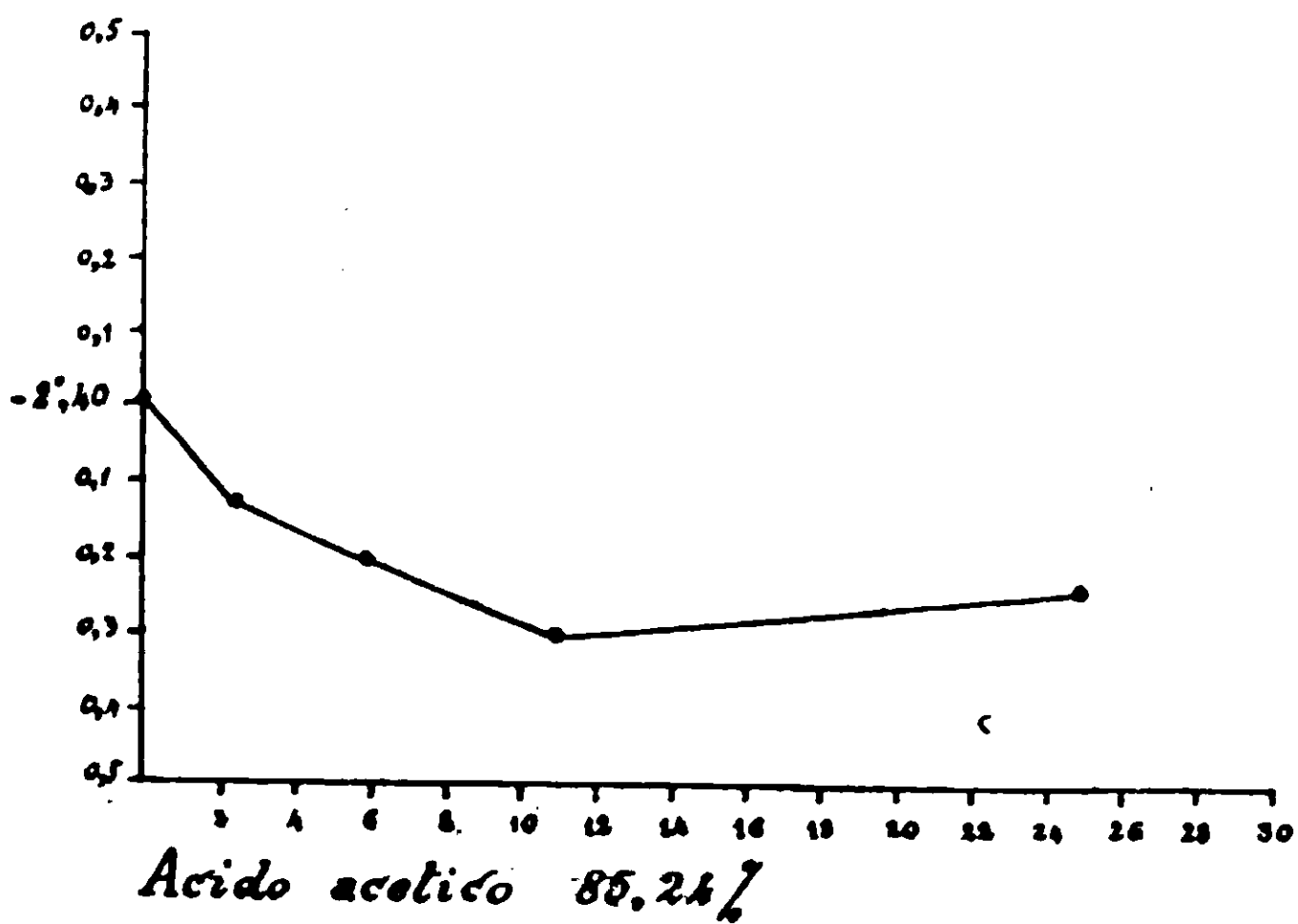
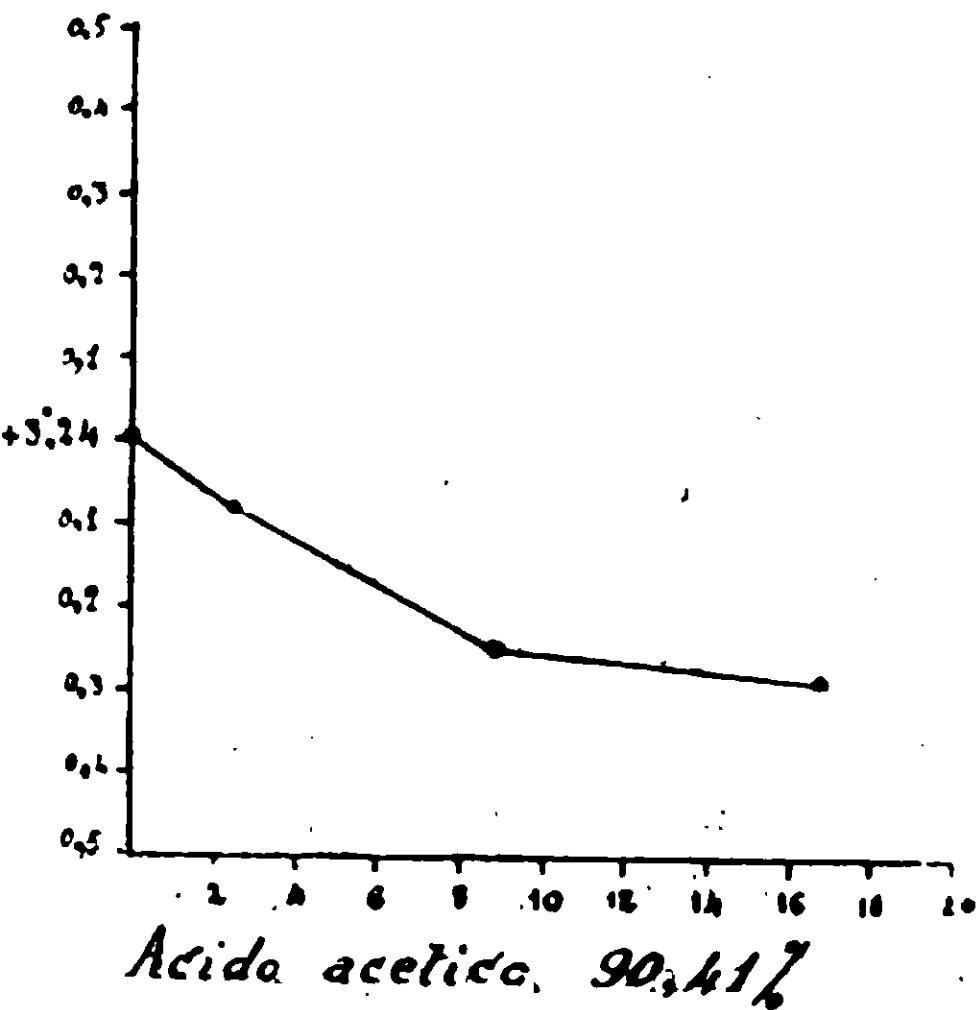
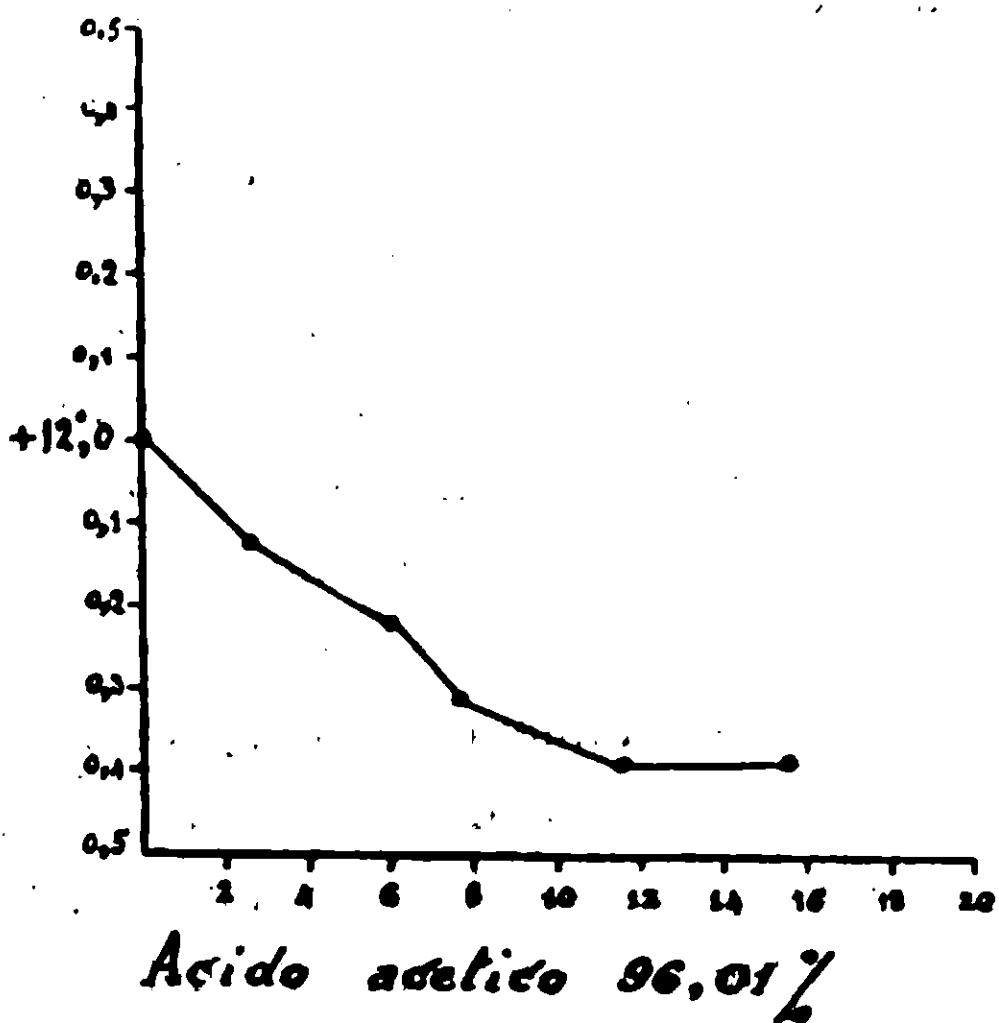
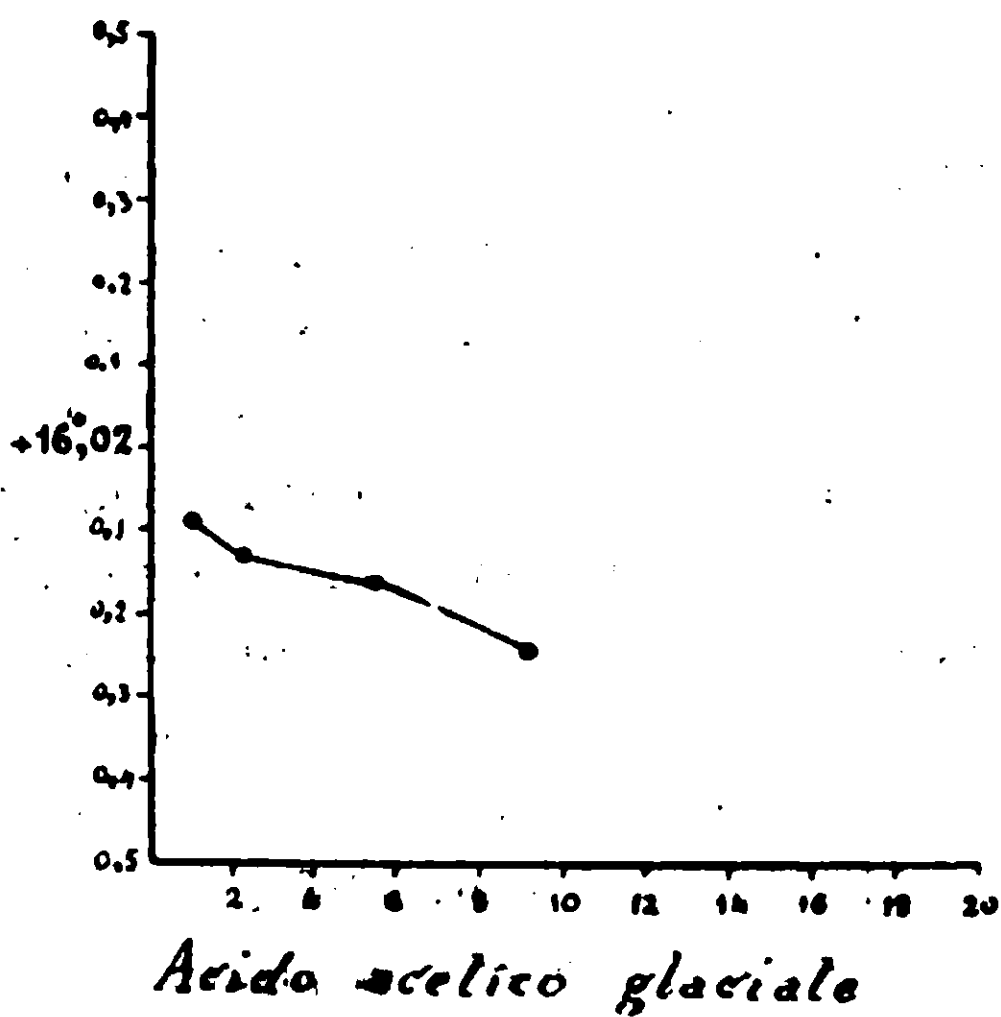



FIG. 18

all'aggiunta di piccole proporzioni di tannino, le curve si avvicinano a rette parallele all'asse delle ascisse, indizio che non ha luogo soluzione effettiva del tannino; le esperienze in prossimità dell'eutettico sono molto indecise, ma quelle che vanno dall'acido acetico al 75 % sino all'acido puro (diagrammi dal n. 14 al n. 18) presentano un abbassamento regolare che cresce colla concentrazione, cioè il comportamento di una sostanza solubile. Sarebbe questa la conseguenza più naturale che dal complesso di queste esperienze sia lecito dedurre, indipendentemente dalla questione del peso molecolare dell'acido tannico. Ma il comportamento dell'acido tannico in soluzioni diluite di acido acetico, non potendosi attribuire alla presenza di acqua nel nostro prodotto, veniva a dare a tutto l'andamento del fenomeno una speciale caratteristica che ci ha obbligati ad un esame più attento.

Onde non ci sembrò che questa prima serie di esperienze servisse a risolvere il propostoci problema, sia perchè non era esclusa

la presenza dell'acqua nel nostro tannino, sia perchè nel frattempo era publicato lo studio di Fischer su questa strana sostanza. Abbiamo perciò voluto ripetere le esperienze con cura tutta speciale.

Ci siamo preparati acido acetico completamente privo di acqua, e lo abbiamo ottenuto col punto di congelamento a + 16°,64 mentre Jones (1) aveva trovato come massimo + 16°,5.

Abbiamo preparato l'acido tennico col processo di Fischer e lo abbiamo disseccato sino a costanza di peso a 100° nel vuòto in presenza di anidride fosforica. Abbiamo poi preso ogni cura per evitare assorbimento di umidità durante le manipolazioni. Il problema era pieno di difficoltà provenienti, oltre che dalla grande igroscopicità dei due prodotti, dal fatto che il tannino di Fischer si scioglie assai lentamente nell'acido acetico glaciale ed è necessario riscaldare per un certo tempo per agevolarne la soluzione. Per quanto sembri superfluo, dichiariamo che per noi soluzione significa in questo caso formazione di un liquido omogeneo e limpido.

La determinazione della concentrazione della soluzione abbiamo preferito farla per pesata diretta dell'acido acetico e del tannino onde evitare il dubbio che nel disseccamento di una parte della soluzione, come è stato fatto da altri. non si riuscisse ad espellere completamente l'acido acetico. o il tannino si alterasse per l'azione protratta del calore. Ecco come abbiamo operato. Il tannino era perfettamente disseccato in navicelle di vetro sino a peso costante, e la navicella era sempre conservata dentro un pesafiltro disposto orizzontalmente. L'acido acetico veniva aspirato da una boccia con pipetta Beckmann in modo da escludere con convenienti tubi a cloruro di calcio la presenza dell'aria umida; pesata la pipetta ripiena se ne versava con cure analoghe in un tubo di vetro un peso determinato; dopo versato l'acido acetico si faceva cadere nel tubo la navicella coli' acido tannico, e si chiudeva il tubo alla lampada sempre evitando l'accesso dell'aria umida.

I tubi così preparati si portavano nel termostato a 35° e vi si lasciavano sino a completa soluzione. In principio l'acido tannico in contatto con l'acido acetico assume la forma di massa gommosa che col tempo diviene trasparente e poi si scioglie con estrema len-

(1) Zeit. f. Phy. Chemie t. 13, pag. 423, anno 1894.

tezza, e tanto più difficilmente quando i prodotti sono perfettamente anidri. Qualche volta per ottenere la soluzione completa fu necessario lasciare i tubi nel termostato per più di una settimana. Insieme ai tubi contenenti l'acido acetico e il tannino per ogni serie di esperienze era chiuso con la stessa cura un altro tubo con solo acido acetico e riscaldato insieme agli altri al termostato per lo stesso tempo. E il punto di congelamento di questo campione serviva per termine di confronto.

Furono fatte due serie di esperienze: una con acido acetico anidro; l'altra con acido acetico al 91,65 $^0/_0$. Eccone i risultati:

Punto di congelamento dell' acido acetico + 16°,6

Concentrazione $^0/_0$	Abbassam. term.
0,42	0,02
1,04	0,05
2,90	0,09
4,20	0,16
9,47	0,20
10,15	0,20
12,09	0,26
14,85	0,25
18,18	0,29
23,57	0 28

Acido acetico al 91,65 $^0/_0$ *Punto di congelam.* + 5°,09

Concentrazione	Abbassam. term.
0,25	0,05
0,43	0,06
1,88	0,08
4,97	0,27
8,56	0,47
17,58	0,99

CONCLUSIONI

Le figure 1, 2, 3 rappresentano i diagrammi dei miscugli di acido acetico ed acqua soli, o in presenza del 10 o del 20 $^0/_0$ di acido tannico purificato col processo Fischer e disseccato senza cure speciali.

Le figure dal n°. 4 al n°. 18 rappresentano i diagrammi dell' acido tannico in acido acetico di concentrazione crescente.

La fig. n°. 19 rappresenta il comportamento del tannino preparato col metodo di Fischer e perfettamente secco in acido acetico glaciale.

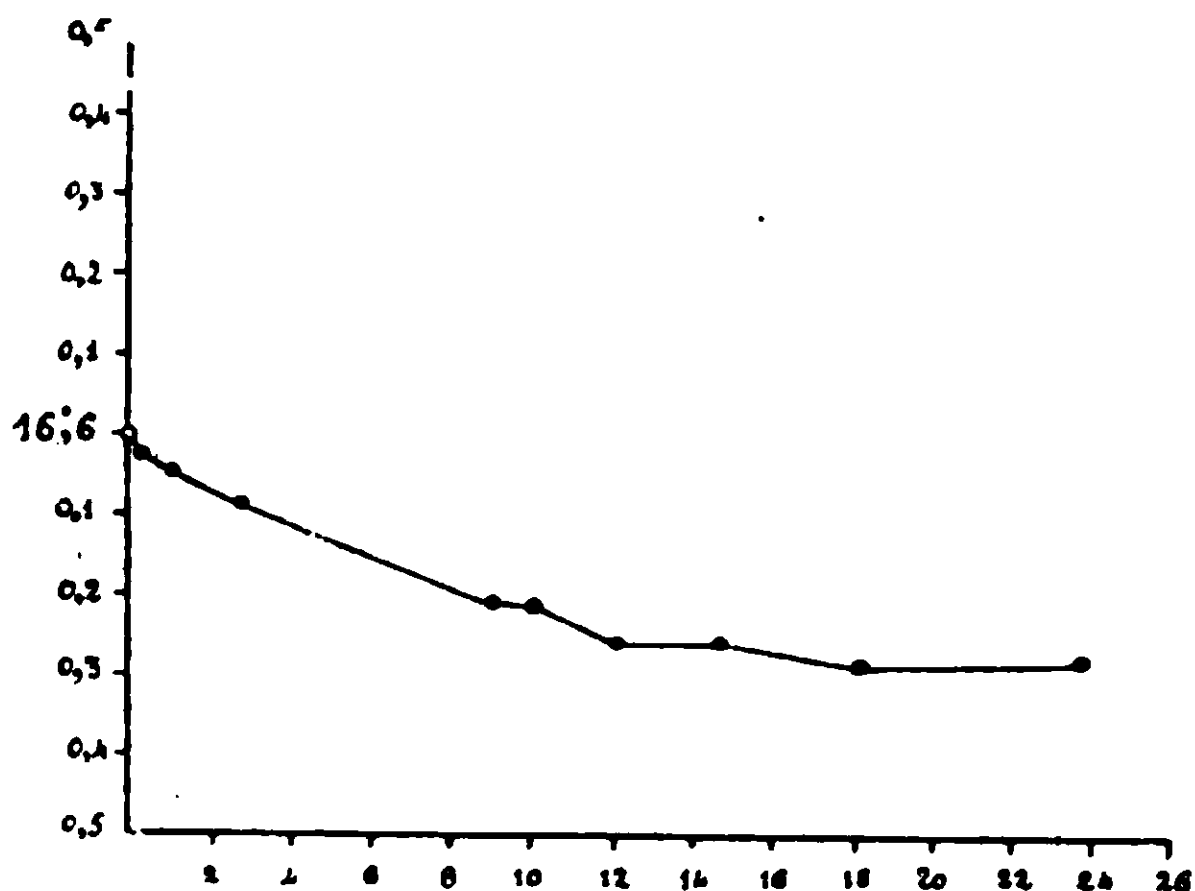



FIG. 19

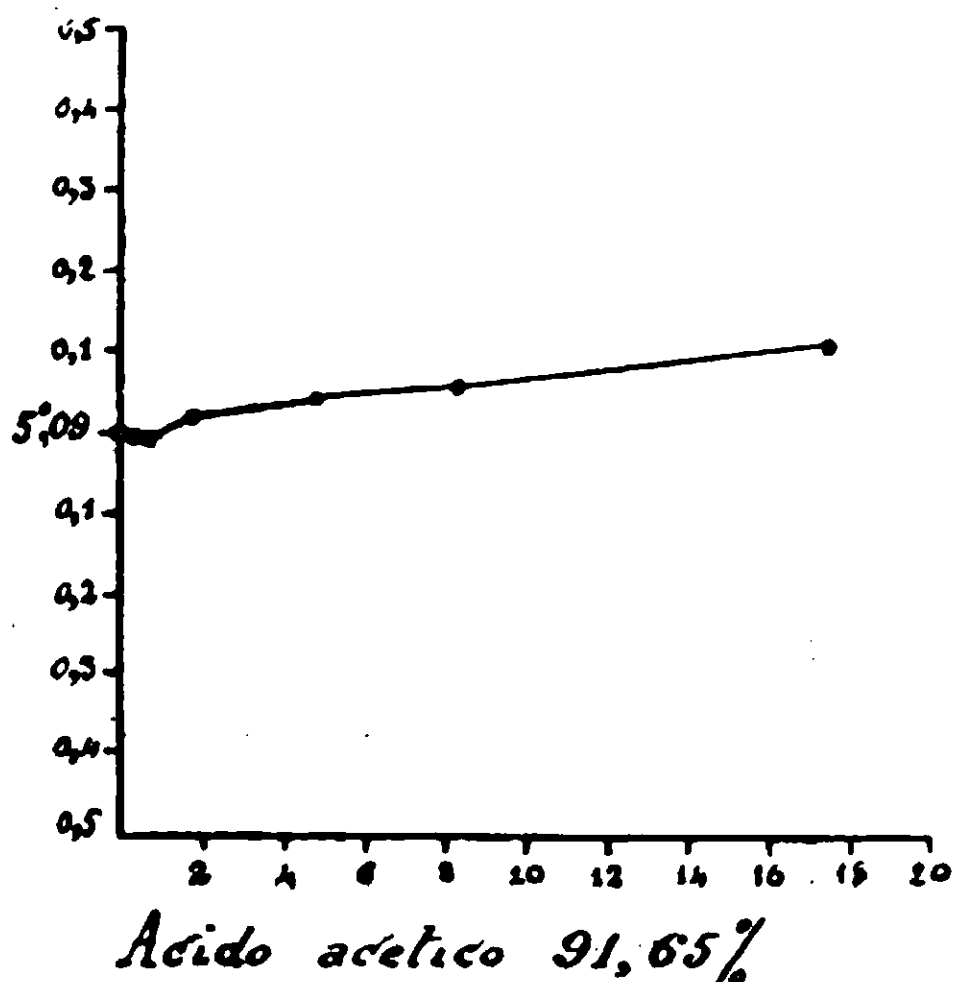
La fig. n°. 20 rappresenta il comportamento del tannino di Fischer in acido acetico a circa il 90 %.

Acido acetico 91,65%

FIG. 20

Da questi diagrammi si scorge:

1) Che la presenza del tannino non modifica il diagramma acqua-acido acetico.

2) Che il tannino in acido acetico diluito produce, sino al 4 $^0/_0$ circa, un innalzamento graduale nel punto di congelazione, innalzamento intorno ai $^2/_{10}$ di grado. Questo si verifica per l'acqua che contiene sino al 30 $^0/_0$ circa di acido acetico (da 2 al 10).

3) Che questo innalzamento continua per soluzioni sino a concentrazione maggiore del 4 $^0/_0$ (12, 15 $^0/_0$) adoperando come solvente dell'acqua mischiata al 36 - 40 $^0/_0$ di acido acetico (n^0. 11 e n^0. 12).

4) Che continuando nell' aggiunta di tannino non si ha più sensibile variazione nel punto di congelamento.

5) Che per solvente contenente 46,48 $^0/_0$ (n^0. 13) di acido acetico non vi è alcuna variazione apprezzabile nè positiva nè negativa nel punto di congelamento, anche per aggiunta del 20 $^0/_0$ di tannino.

6) Che quando nel solvente predomina l' acido acetico rispetto all' acqua (85 $^0/_0$ circa) il fenomeno s' inverte (n^0. 15 e n^0. 17), e l' aggiunta di tannino, sino al 10 $^0/_0$ all'incirca, produce un abbassamento nel punto di congelazione che però non supera i $^3/_{10}$ di grado.

In complesso mentre che l'acido tannico nell'acqua pura produce un abbassamento nel punto di congelamento insignificante, per quanto proporzionale alla quantità di acido tannico aggiunto, e che deve forse attribuirsi alla presenza delle traccie di sostanza minerale che non è possibile eliminare dal tannino, per l'acqua contenente acido acetico (sino al 30 $^0/_0$) si ha un innalzamento da 0^0,2 a 0^0,3 che cessa per una concentrazione del 10 $^0/_0$, e per l'acido acetico contenente acqua (15 al 20 $^0/_0$) si ha invece un abbassamento nel punto di congelamento che al solito non supera i 0^0,4 e che ha un limite nella concentrazione del 10 $^0/_0$. E quello che è più notevole perchè conferma la regolarità del fenomeno, si è che dall'innalzamento all'a bbassamento si passa per una concentrazione del miscuglio in cui non si ha alcuna mutazione nè in più nè in meno.

Ora tuttociò non è possibile spiegarlo puramente e semplicemente coll'umidità contenuta nell'acido tannico. Una sostanza non completamente secca. per sè stessa crioscopicamente inattiva, che cedesse la sua acqua al solvente, dovrebbe produrre un abbassamento graduale e questo abbassamento non dovrebbe essere limitato sino ad una data concentrazione. Cosicchè, prendendo in considerazione le sole esperienze con acido acetico di concentrazione maggiore deil'85$^0/_0$,

dovrebbe dedursi che l'acido tannico, per quanto limitatamente, è solubile (nel senso proprio della parola) in acido acetico. Ma abbracciando con unico sguardo tutta la estensione del fenomeno una simile conseguenza non può essere confermata, tanto più che la seconda serie di esperienze fatte con acido tannico completamente secco porta a conclusione diversa.

L'intero andamento del fenomeno secondo noi può spiegarsi colla grande proprietà adsorbente dell'acido tannico, proprietà che noi metteremo in evidenza con esperienze che abbiamo in corso. La proprietà adsorbente dell'acido tannico non è per la sola acqua ma anche per l'acido acetico. Ciò ammesso quando l'acido tannico umido è messo in contatto ad una soluzione diluita di acido acetico, adsorbe una certa quantità di esso, onde la soluzione ne diviene più povera e perciò se ne innalza il punto di congelamento, fino a tanto che si stabilisce l'equilibrio fra acqua ed acido acetico che l'acido tannico è in grado di adsorbire; quando invece l'acido tannico umido è messo in contatto con l'acido acetico concentrato, esso perde una parte della sua acqua che idrata l'acido acetico il cui punto di congelamento si abbassa fino a che si stabilisce l'equilibrio fra acqua ed acido acetico, che l'acido tannico è in grado di adsorbire in quelle condizioni di ambiente. Non si avrà alcun mutamento ad una concentrazione in cui l'acido tannico assorbe ugualmente i due componenti del solvente. Come vedremo, questo modo di vedere è confermato dalla cennata seconda serie di esperienze.

L'acido tannico perfettamente anidro con acido acetico similmente anidro essendo insolubile non deve modificare il punto di congelamento dell'acido acetico se non per quel tanto che è dovuto ai sali minerali, come nè più nè meno avviene con l'acqua (fig. 19).

L'acido tannico anidro invece in contatto ad acido acetico al 91,65 % assorbe acqua ed acido acetico, ed anche supponendo che lo assorba nella stessa proporzione, la concentrazione dell'acido acetico viene ad essere aumentata, ed il punto di congelamento deve innalzarsi (fig. 20), e tanto più quanto maggiore è la quantità di tannino aggiunta.

In ogni modo pure riconoscendo che l'acido tannico adoperato la prima volta dal Paternò contenesse dell'acqua, non deve attribuirsi ad essa il comportamento crioscopico dell'acido tannico nei due solventi. La conseguenza del Sebaneef che il tannino sia solubile in

acqua ed in acido acetico, tanto da potersene determinare il peso molecolare, non è più esatta di quella del Paternò, anzi l'esperienze di cui abbiamo reso conto mostrano in modo inconfutabile che il tannino è insolubile tanto in acqua quanto in acido acetico e dà con l'uno e l'altro solvente delle sospensioni colloidi.

Roma — Istituto Chimico della R. Università, aprile 1913

RICERCHE CON LA FENILIDRAZINA

Nota I di BERNARDO ODDO

La fenilidrazina anidra come solvente crioscopico

Per quanto la fenilidrazina sia di uso comune nei laboratori, tuttavia, da ciò che è a mia conoscenza, nessuno ha cercato di adoperarla come solvente in crioscopia.

Anche in ricerche analoghe, riguardanti la misura della conducibilità elettrica di solventi organici, Walden [1] accenna appena alla fenilidrazina, avendo trovato, da una prova preliminare che non ebbe seguito, che essa presenta una molto piccola conduttività assieme ad un potere pochissimo dissociante.

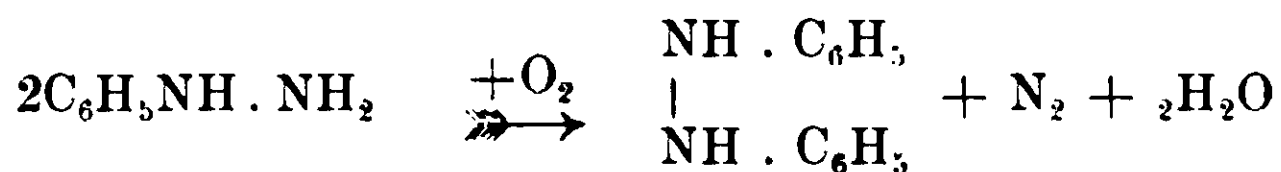
Questa lacuna è forse da attribuirsi al preconcetto che questa sostanza sia facilmente alterabile e più ancora, forse, all'incertezza che è regnata riguardo al suo p. di fus.

Stabilito questo, or sono molti anni fa, nel 1875 da E Fischer [2] come corrispondente a + 23°, è stato riportato tale nei trattati per molto tempo, fino ad arrivare al 1895 a Berthelot [3], il quale dimostrò che la fenilidrazina assorbe facilmente l'umidità atmoferica per dare un idrato il cui punto di fusione è di + 24,1 ; p. di fus. che ritenne sia stato confuso con quello della fenilidrazina anidra per la quale trovò invece + 17.5.

Egli osservò inoltre che la fenilidrazina esposta al contatto dell'aria non tarda ad ingiallire e ad alterarsi, ed attribuì questo fatto

(1) Zeitschr. phys. chem.. 54. 129 (1906).
(2) Berichte, 8, 1006 (1875).
(3) Ann. chim. phys. (7), 4. 124 (1895).

all'azione dell'ossigeno, per cui si avrebbe, con contemporanco sviluppo di azoto, formazione di difenilidrazina :

$$2C_6H_5NH.NH_2 \xrightarrow{+O_2} \begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ | \\ NH.C_6H_5 \end{matrix} + N_2 + {}_2H_2O$$

Questa alterazione però, che è ancora più profonda quando si opera sulle soluzioni acquose o acide di fenilidrazina, non avviene affatto lavorando in un'atmosfera esente di ossigeno o di gas ossidanti. Lo stesso era da credere per l'umidità atmosferica e per l'anidride carbonica, la quale, per quanto più debolmente dell'ossigeno, altera anch'essa la fenilidrazina.

Non rimaneva quindi per gli usi crioscopici che togliere quell'incertezze, a cui ho accennato, sul punto di fusione della fenilidrazina anidra. Recentemente E. Fischer (1), ritornando ad occuparsi di esso, indica anzitutto un metodo molto pratico di purificazione della fenilidrazina e vi assegna il punto di fusione di + 19°,6.

In esperienze preliminari io ho confermato assieme alla semplicità di tale metodo di purificazione, questo punto di fusione, avendo trovato + 19°,35, ed ho stabilito inoltre che quello della fenilidrazina idrata corrisponde a + 25,2.

Fui così indotto ad intraprendere lo studio di questa base, come solvente, sia anidra che idrata, mostrandosi ambedue vantaggiose, oltre che per le loro temperature di fusione, vicine a quella ordinaria — le più praticamente consigliabili, come fa notare Raoult (2) per poterne determinare con precisione la costante K —, anche per la loro funzione basica, ed inoltre ancora per gli svariati sistemi di reazione a cui la fenilidrazina può dar luogo.

Mentre numerosi sono infatti i prodotti a funzione chimica diversa che s'impiegano negli usi crioscopici, quelli a funzionalità basica si limitano all'anilina e alla dimetilanilina, tutte e due anidre, usate da Ampola e Rimatori (3), che si sono dimostrate la prima, non associante, e la seconda invece alquanto.

Ad esse si possono aggiungere anche l'α-naftilammina, la difenilammina e la p. toluidina, pur esse anidre, di cui Eykmann (4) ha

(1) Berichte, 41, 73 (1908).
(2) Sur le progrès de la crioscopie, p. 17.
(3) Gazz. chim. ital. 27, I, 50 e 68 (1897).
(4) Zeitschr. phys. chem. t. 3, 203 (1889) e t. 4, 497 (1890).

determinato le costanti crioscopiche, ma poco o nulla è noto del comportamento delle varie classi di sostanze in esse disciolte.

Altrettanto si può dire della benzilanilina studiata da Garelli e Calzolari [1], della quale anzi, come gli stessi AA. dicono, è stata determinata solo approssimativamente la costante K, e non si presta molto bene come solvente per determinazioni crioscopiche, dando dei forti sovraraffreddamenti e raggiungendo molto lentamente la temperatura massima di congelamento.

L'interesse maggiore che consigliava ad intraprendere queste ricerche, proveniva poi dal potere di reazione della fenilidrazina, a cui ho accennato.

Di essa infatti si conosce che dà luogo, principalmente, a reazioni di condensazione e di addizione.

Fra le prime le più note sono certamente quelle che avvengono con i corpi a funzionalità aldeidica e chetonica, che comprendono, fra le altre sostanze, la numerosa classe degli zuccheri.

La reazione che si svolge secondo la ben conosciuta equazione:

$$C_6H_5.NH.NH_2+CO(R.R_1)=H_2O+C_6H_5NH.N=C(R.R_1)$$

dipende però in gran parte dalla temperatura, o dal mezzo solvente e dalla natura del prodotto carbonilico, e sono noti in proposito alcuni rapporti sulla velocità di reazione fra i diversi chetoni con la fenilidrazina in solventi diversi (alcool, benzolo, nitrobenzolo, etere di petrolio, acido acetico).

Da quanto si è fatto fin ora sarebbe risultato, fra l'altro [2], che la velocità di reazione dei chetoni aromatici è inferiore a quella dei corrispondenti composti alifatici, ma essa varia, per una data temperatura, col variare del mezzo solvente, mentre sono sufficienti tracce d'impurezze per farne variare l'andamento.

D'altra parte è noto qualche caso di prodotti aldeidici che, a temperatura ordinaria, possono anche lornire delle combinazioni molecolari con la fenilidrazina. Così dell'aldeide acetica e della benzoica si trovano descritte i due seguenti prodotti di addizione [3]:

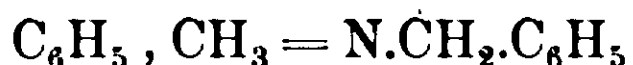
$$CH_3.CHO.2(NH_2.NH.C_6H_5) \; ; \; C_6H_5.CHO.2(NH_2.NH.C_6H_5)$$

(1) Gazz. chim. ital., 29 II. 258 (1899).

(2) P. Petrenko-Krichtenko (collaboratori: E. Eltschnauinoff; S. Lordkipaniolze; Th. Dolgopeloff; A. Konkine). Berichte, 84, 1699 e 1702 (1901); Journal Soc. chim. R. 35, 146 (1903), 36, 1505 (1904); Bulletin, 32, 247, 719, 1096 (1904), 86, 206 (1906).

(3) H. Causse, Bulletin, 15, 842 (1696).

Si ha cioè un doppio senso di reazione, ciò che è stato osservato anche per altri sistemi, riguardanti reazioni di sostituzione, fra le quali mi limito a citare il sistema monometilanilina + cloruro di benzile [1], che a temperatura ordinaria conducono, per eliminazione di acido cloridrico, alla metilfenilbenzilammina:

$$C_6H_5, CH_3 = N.CH_2.C_6H_5$$

mentre, facendo la mescolanza dei due prodotti a temperature sufficientemente basse, la reazione di sostituzione viene rallentata di molto e si può ottenere una curva del p. di fus. che rileva l'esistenza di parecchie combinazioni molecolari.

Inversamente si potrebbe dire per quei prodotti che ordinariamente forniscono con la fenilidrazina prodotti di addizione, quali quelli che si ottengono con i fenoli, combinazioni che pare si formino con minore o maggiore difficoltà a seconda che il fenolo sia mono- o poli-atomico [2], di cui la crioscopia potrebbe svelare un principio di andamento diverso.

Intraprendendo a studiare sotto questi diversi aspetti la fenilidrazina, in questa prima Nota, riporto i risultati ottenuti per determinare la costante crioscopica della fenilidrazina anidra e sul comportamento di varie classi di sostanze in essa disciolte.

Per stabilire la costante vi ho disciolto prodotti per i quali si poteva prevedere che non dovessero reagire con la fenilidrazina. Ho scelto a questo scopo il difenile, il dibenzile, la naftalina, il veratrolo e il safrolo.

Il solvente mi venne fornito dalla casa Kahlbaum in recipienti di vetro, chiusi alla lampada. Per purificarlo l'ho cristallizzato anzitutto dall'etere etilico anidro, raffreddando fortemente con miscela di ghiaccio e sale, poi l'ho distillato ad una pressione di circa 1 cm. di Hg.

Ho ripetuto queste operazioni per una seconda volta, ed infine l'ho fatto cristallizzare da solo, decantando le prime porzioni liquide appena si formarono.

La fenilidrazina così ottenuta si presenta incolora quando è allo

(1) A. Wroczynski e Ph. A. Guye, Journ. de Chim. phys., ecc. di Guye VIII, 189 (1910).

(2) A. Baeyer e E. Rochendorfer, Berichte, 22 2189 (1889); A. Seyewetz Comp. rend., 113, 264 (1391); Jambon, Bulletin (3), 28, 829 (1890); R. Cinsa e A. Bernardi, Gazzetta, 40 II, 158 (1910).

stato cristallino; se fusa è colorata molto debolmente in giallo. Un termometro immerso in essa, durante la fusione, segna 19°,35, temperatura che è sensibilmente vicina a quella trovata da Fischer.

Per poterla conservare per un certo tempo, senza bisogno di ridistillarla, ne ho raccolto, appena purificata, porzioni diverse in tubetti di vetro che ho chiuso alla lampada e tenuti al riparo dalla luce.

Per le determinazioni usai la solita provetta Beckmann per crioscopia con agitatore meccanico e con dispositivo a corrente d'idrogeno puro e secco per evitare l'azione dell'aria sul solvente.

Il termometro impiegato misurava i centesimi di grado.

A

Crioscopia della fenilidrazina anidra

Determinazione della costante (K).

Sostanze disciolto

1) *Naftalina:* $C_{10}H_8$ = 128,06

N. d'ord.	Conc. %	Abbass. term.	K	Media
1	0.3280	0°.147	57.39	
2	0.6570	0°.295	57.50	
3	1.3154	0°.594	57.80	
4	1.6434	0°.750	58.44	58.09
5	2.4984	1°.141	58.48	
6	2.5125	1°.156	58.92	

2) *Difenile:* $C_{12}H_{10}$ = 154.08.

N. d'ord.	Conc. %	Abbass. term.	K	Media
7	0.5756	0°.210	56.21	
8	1.4438	0°.539	57.52	
9	2.0398	0°.761	57.46	57.83
10	2.2419	0°.860	59.10	
11	3.0789	1°.170	58.55	
12	3.6545	1°.380	58.18	

3) *Dibenzile:* $C_6H_5(CH_2)_2 . C_6H_5$ = 182.11

N. d'ord.	Conc. %	Abbass. term.	K	Media
13	0.4420	0°.140	57.68	
14	0,5893	0°.187	57.78	
15	0.7366	0°.236	58.34	

N. d'ord.	Conc. %	Abbass. term.	Peso molec.	
16	1.3260	0°.438	60.15	59.04
17	2.5490	0°.844	60.29	
18	2.6963	0°.889	60.03	
	4) *Vetrarolo :* $C_6H_4=(OCH_3)_2=138.08$			
19	0.3646	0°.160	60.59	
20	0.5469	0°.243	61.35	
21	0.7292	0°.321	60.78	60.42
22	1.6408	0°.742	62.44	
23	2.5864	1°.097	58.56	
24	3.1068	1°.278	56.79	
	5) *Safrolo :* $C_{10}H_{10}O_2=162.08$			
25	0.5360	0°,191	57.75	
26	1.0000	0°.360	58.34	
27	1.7230	0°.615	57.80	57.60
28	3.2924	1°,148	56.51	

Ricavando la media dei suddetti valori medi ottenuti per le singole sostanze disciolte si ha:

Naftalina	58.09
Difenile	57.83
Dibenzile	59.04
Vetrarolo	60.42
Safrolo	57.60
Media . . . . ,	58.59

Risulta come costante crioscopica della fenilidrazina:

$$K = 58.59$$

Recentemente W. Louguinine e G. Dupont hanno determinato il calore latente di fusione (F) della fenilidrazina, ed hanno trovato come valore medio di due determinazioni

$$F = 36.31$$

Applicando con la costante crioscopica da me trovata la formola di Van't Hoff si ha invece come valore di F:

$$F = \frac{0.02 \times T^2}{K} = \frac{0.02(273 + 19.35)^2}{58.59} = 29.27$$

e viceversa per K:

$$K = \frac{0.02 \times T^2}{F} = \frac{0.02(273+19.35)^2}{36.31} = 47.07$$

Ora per quanto la legge di Van't Hoff per la ricerca del valore di F non sempre si verifichi con tutta precisione, come fanno notare i detti A. A., tuttavia è probabile che essi non abbiano operato con fenilidrazina perfettamente pura. Difatti il loro prodotto fondeva a 22°, p. di fus. che più si avvicina a quello trovato prima da E. Fischer (+ 23 fino a + 23.5°), che venne corretto poi, come ho già ricordato, a 19°,6.

Stabilita così la costante crioscopica della fenilidrazina anidra, vi studiai il comportamento di alcune sostanze a funzionalità chimica diversa: idrocarburi, alcooli, fenoli, acidi, basi.

Anche questi prodotti vennero accuratamente purificati o per distillazione o per cristallizzazione frazionata.

Ecco i risultati ottenuti :

B.

Comportamento di sostanze a funzione diversa in soluzione nella fenilidrazina anidra.

a) Idrocarburi.

1) *Benzolo :* $C_6H_6 = 78.04$.

N. d'ord.	Conc. °/₀	Abbass. term.	Peso molec.
29	0.5491	0°.442	72.78
30	1.3913	1°.142	71.38
31	2.8994	2°.217	76.62
32	3.2145	2°.406	78.27
33	3.9164	2°,725	84.20
34	6.7430	4°.409	89.60

2) *Toluene :* $C_6H_5CH_3 = 92.06$

N. d'ord.	Conc. °/₀	Abbass. term.	Peso molec.
35	0.9280	0°.629	86.44
36	1.1201	0°.702	93.48
37	1.6562	0°.974	99.62
38	1.5819	1°.545	97.87
39	3.6911	2°.165	99.88
40	5.6618	3°.224	102.89

3) *p.xilolo :* $C_6H_4=(CH_3)_2=106.08$

N. d'ord.	Conc. °/₀	Abbass. term.	Peso molec.
41	0.3542	0°.191	108.65
42	0.7375	0°.385	112.23
43	1.6172	0°.791	119.78
44	2.6860	1°.306	120.49
45	2.9630	1°.462	118.74
46	3.8951	1°.895	120.43
47	3.8122	1°.955	117.24
48	4.9132	2°.285	125.98
49	5.4248	2°.490	127.64
50	6.7129	3°,050	128.95

4) *Cimolo :* $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3\ (1) \\ CH=(CH_3)_2 (4) \end{matrix} = 134.11$

51	0.6411	0°.310	121.16
52	1.3951	0°.637	128.31
53	1.7457	0°.755	135,47
51	1.9567	0°.813	141.01
55	2.3104	0°.926	146.18
56	3.3535	1°.260	155.93
57	4.8543	1°.631	174.37

b) **Alcooli.**

1) *Alcool Etilico :* $C_2H_5OH=46.04$.

58	0.8459	1°.120	44.25
59	1.4221	1°.695	49.15
60	2.5745	3°.020	49.94
61	3.0839	3°.550	50.89
62	4.0901	4°.560	52.55

2) *Alcool isobutilico :* $(CH_3)_2=CH \,.\, CH_2OH=74.08$

63	0.7965	0°.640	72.91
64	1.7341	1°.350	75.25
65	2.7440	2°.109	76.23
66	4.2719	3°.020	82.87

3) *Alcool amilico (iso)* : $(CH_3)_2{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH{=}88.09$

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	Peso mol.
67	0.9622	0°.571	98.72
68	2.4501	1°.462	98.18
69	3.2609	1°.965	97.23
70	3.7990	2°.306	96.52
71	4.3457	2°.618	97.25
72	5.7669	3°.235	104.44

4) *Glicol etilenico*: $C_2H_4(OH)_2 = 62.04$

73	1.1691	1°.030	66.50
74	2.0589	1°.852	65.13
75	2.9188	2°.530	67.59
76	4.1780	3°.523	69.48
77	5.3352	4°.560	68.55

5) *Trifenicarbinolo*: $(C_6H_5)_3 \equiv C \cdot OH = 260.12$

78	0.7642	0°.203	220.56
79	1.5090	0°.393	224.96
80	2.1074	0°.543	227.38

c) **Fenoli.**

1) *Fenolo*: $C_6H_5OH = 94.04$

81	1.0503	0°.730	84.28
82	1.8220	1°.223	87.28
83	2.7738	1°.820	89.29
84	3.2341	2°.949	64.25
85	4.2836	3°.657	68.65

2) *Cresolo*: $C_6H_4 {<}{}^{CH_3(1)}_{OH\ (4)} = 108.06$

86	0.8379	0°.450	109.10
87	1.9170	1°.052	106.76
88	3.3001	1°.855	104.33
89	5.2935	2°.944	105.48

3) *β-Naftolo*: $C_{10}H_7 \cdot OH = 144.06$

90	0.7109	0°.314	132.66
91	0.9620	0°.414	135.81

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	Peso mol.
92	1.7984	0°.791	133.20
93	2.5326	1°.102	134.65
94	3.3691	1°.489	132.56
95	4.0280	1°.790	131.84
96	5.0223	2°.218	132.62

d) Acfdi.

1) *Acido acetico*: $CH_3COOH = 60.03$

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	Peso mol.
97	1.0796	1°.082	58.46
98	2.5148	2°.410	61.13
99	2.9651	2°.732	63.58
100	3.3060	3°.008	64.39
101	3.5209	3°.155	65.38

2) *Acido butirrico*: $CH_3CH_2CH_2COOH = 88.06$

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	Peso mol.
102	0.6813	0°.600	66.52
103	1.7291	1°.380	73.41
104	2.5680	2°.030	74.11
105	3.7608	2°.925	75.33
106	4.9335	3°.791	76.22

3) *Acido benzoico*: $C_6H_5COOH = 122.04$

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	Peso mol.
107	0.4702	0°.300	91.83
108	0.8338	0°.524	93.22
109	1.6714	1°.049	93.35
110	2.5663	1°.571	95.70
111	3.5947	2°.169	97.10
112	4.1640	2°.478	98.45

4) *Acido salicilico*: $C_6H_4(OH)(COOH) = 138.04$

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	Peso mol.
113	0.8452	0°.530	93.43
114	1.5889	1°.132	82.23
115	2.2520	1°.772	74.46
116	2.6213	1°.927	79.70
117	3.1594	2°.522	73.39
118	3.5991	2°.973	70.92

e) **Basi.**

1) *Piridina*: $C_5H_5N = 79.04$

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	Peso mol.
119	1.4176	0°.979	84.83
120	1.6702	1°.125	86.98
121	2.2929	1°.630	82.42
122	2.9805	2°.295	76.09
123	4.2891	3°.129	80.31
124	5.0809	3°.680	80.89

2) *Piperidina*: $C_5H_{11}N = 85.08$

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	Peso mol.
125	1.0557	0°.720	85.90
126	1.7230	1°.228	82.63
127	2.3502	1°.649	83.50
128	2.9847	2°.068	84.56
129	3.8861	2°.568	88.66
130	5.0273	3°.248	90.68

3) *Anilina*: $C_6H_5 . NH_2 = 93.05$

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	Peso mol.
131	1.1654	0°.814	83.88
132	1.9020	1°.369	81.40
133	2.4367	1°.807	79.00
134	3.2849	2°.292	83.97
135	4.1668	2°.805	87.03
136	5.2659	3°.407	90.55

4) *Dimetilanilina*: $C_6H_5 . N = (CH_3)_2 = 121.08$

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	Peso mol.
137	0.8467	0°.410	120.13
138	1.8716	0°.970	118.04
139	3.0889	1°.492	121.10
140	4.7182	2°.259	122.37
141	5.8051	2°.685	126.67
142	6.1235	3°.098	127.48

5) *Chinolina*: $C_9H_7 = 129.05$

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	Peso mol.
143	1.2643	0°,570	130.00
144	2.6220	1°.220	125.92
145	3.9803	1°.905	122.41
146	6.3161	2°.920	126.73
147	7.8939	3°.750	123.33

Dalle esperienze che precedono risulta:

Con gli idrocarburi, il peso molecolare aumenta gradatamente con la concentrazione; lo stesso si può dire che avvenga con gli alcooli, ma in misura limitata. Fa accezione tra questi il trifenilcarbinolo, che dà, a tutte le concentrazioni, pesi molecolari più piccoli del normale.

Con i fenoli si ottengono dei pesi molecolari un po' inferiori al teorico che diminuiscono, per quanto lentamente, con l'aumentare della concentrazione.

Degli acidi quasi normalmente si comportano i due alifatici, ed invece pesi molecolari notevolmente inferiori diedero i due aromatici, benzoico e salicilico.

Normalmente si comportano le basi.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università — Settembre 1913.

RICERCHE CON LA FENILIDRAZINA

Nota II di BERNARDO ODDO

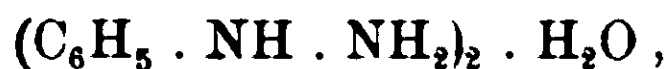
Sistema fenilidrazina ed acqua e costante crioscopica della fenilidrazina idrata.

Nella Nota precedente ho ricordato che la formazione di un idrato di fenilidrazina era stata notata da Berthelot [1]. Mettendo qualche goccia di fenilidrazina nel fondo di un bicchiere, dopo qualche ora si formano dei bei cristalli lamellari, purchè la temperatura ambiente sia inferiore a 22°.

Questi stessi cristalli si formano ugualmente o saturando d'acqua la fenilidrazina, aggiungendo per es., un po' meno della metà del suo volume d'acqua ed abbandonando li liquido all' evaporazione spontanea, o aggiungendo a 10 cc. di base anidra cc. 0,9 di acqua. Questa dapprima si discioglie, poi il miscuglio si rapprende in una massa cristallina, brillante ed incolora appena formata, con tinta aranciata poi, in seguito ad una lenta ossidazione. Se la temperature ambiente si eleva al di sopra di 24° la massa cristallina fonde, e questa temperatura (precisamente 24°,1) venne indicata da Berthelot corrispon-

(1) Ann. chim. phys. (7) 4, 124 (1895).

dente a quella di fusione dell'idrato di fenilidrazina che sottopose pure ad analisi trovando dei numeri corrispondenti per la formola:

$$(C_6H_5 . NH . NH_2)_2 . H_2O ,$$

cioè per due molecole di fenilidrazina una di acqua.

Allo scopo intanto di confermare l'esistenza della fenilidrazina semi-idrata ed il suo punto di fusione, come pure per conoscere se fossero possibili altri idrati della fenilidrazina, ho voluto determinare anzitutto l'equilibrio di stato fra la miscela binaria acqua e fenilidrazina.

In questa determinazione ho seguito le norme consuete delle ricerche crioscopiche, solo che ho usato un termometro a scala fissa (0°-50°) diviso in decimi e previamente controllato. Al crioscopo infine era unito un dispositivo a corrente d'idrogeno puro e secco, per evitare l'azione dell'ossigeno e dell'anidride carbonica.

Ecco i risultati ottenuti:

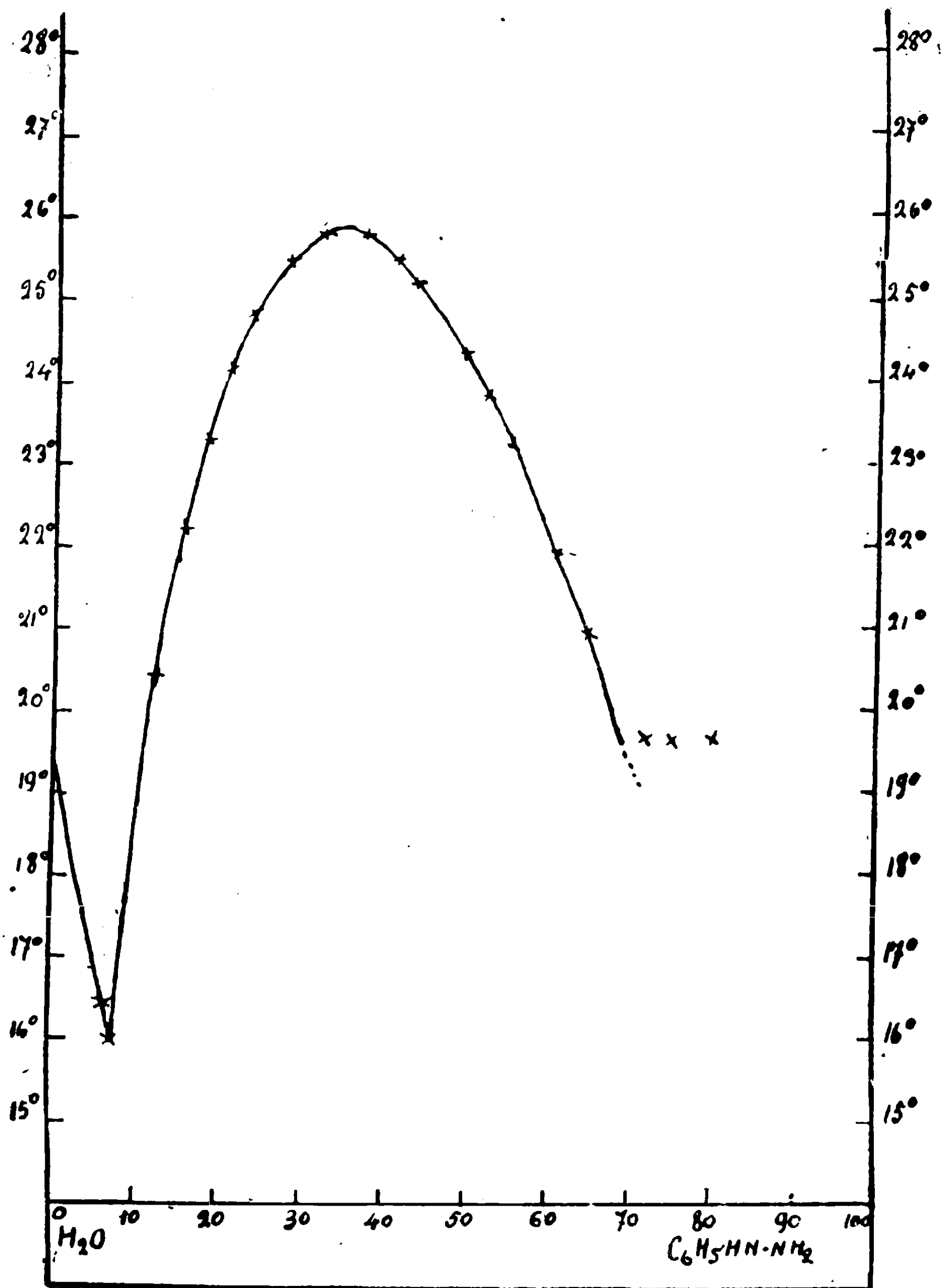
Sistema fenilidrazina ed acqua.

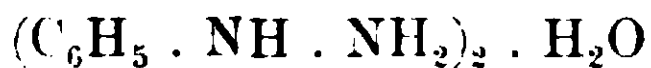
N. d'ord.	Rapporti ponderali		Rapporti molecolari		P. di congel.
	$C_6H_5 . NH . NH_2$	H_4O	$C_6H_5NH_2$	H_2O	
	100	—	100	—	19.35
1	98.86	1.14	93.54	6.46	16.42
2	*98.23*	*1.77*	*90.23*	*9.77*	*16.00*
3	97.65	2.35	87.37	12.63	20.42
4	97.04	2.96	84.53	15.47	22.21
5	96.45	3.55	81.92	18.08	23.30
6	95.84	4.16	79.35	20.65	24.20
7	95 24	4.76	76.94	23.06	24.88
8	94.10	5.90	72.68	27.32	25.59
9	*92.98*	*7.02*	*68.83*	*31.17*	*25.90*
10	*91.41*	*8.59*	*63.93*	*36.07*	*25.90*
11	90.90	9.10	62.46	37.54	25.80
12	89.82	10.18	59.53	40.47	25.62
13	88.85	11.15	57.03	42.97	25 38
14	87.90	12.10	53.09	46.91	25.12
15	86.91	13.09	52.52	47.48	24.80
16	85.97	14.03	50.51	49.49	24.56

N. d'ord.	Rapporti ponderali		Rapporti molecolari		P. di congel.
	$C_6H_5 . NH . NH_2$	H_4O	$O_6H_5NH_2$	H_2O	
	100	—	100	—	
17	84.68	15.32	47.95	52.05	24.14
18	82.59	17.41	44.14	55.86	23.49
19	78.24	21.76	37.46	62.54	22.22
20	75.53	24.27	33.96	66.04	21.21
21	74.58	25.42	32.84	67.16	21.04
22	73.13	26.87	31.20	68.80	20.80
23	*71.02*	*28.98*	*29.00*	*71.00*	*20.51*
24	68.54	31.46	26.64	73.36	20.19
25	64.68	35.32	23.38	76.62	19.82
26	63.97	36.03	22.83	77.17	19.79
27	61.69	38.31	21.15	78.85	19.70
28	59.34	40.66	19.56	80.44	19.70

28° 27° 26° 25° 24° 23° 22° 21° 20° 19° 18° 17° 16° 15°

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

H_2O $C_6H_5HN \cdot NH_2$

Come si rileva da questa tabella e dalla rappresentazione grafica si ha un minimo a **16°**, punto eutettico del sistema fenilidrazina ed idrato di fenilidrazina, ed un massimo fra la 9ª e la 10ª concentrazione usata, cioè in un rapporto molecolare medio di **66,38** di fenilidrazina e di **33,62** di acqua che conduce appunto alla formula suddetta assegnata da Berthelot per l'idrato :

$$(C_6H_5 . NH . NH_2)_2 . H_2O$$

Altri idrati non risultano. Ad incominciare dalla **23ª** concentrazione l'acqua non era più solubile nella fenilidrazina, se non riscaldando ; col raffreddamento si formano nettamente due strati, contenenti ciascuno dell'acqua e della fenilidrazina. Per questa stessa ragione non è stato possibile completare il diagramma, rimanendo insolubile la fenilidrazina in acqua già nel rapporto molecolare di 0,64 della prima per **99,36** della seconda.

In questo tentativo ho notato che si può ottenere subito l'idrato puro aggiungendo a piccole gocce della fenilidrazina a dell'acqua mantenuta a 0°. Si ottiene così sotto forma di precipitato bianchissimo, che si può facilmente isolare dall'acqua che lo tiene in sospensione filtrando su imbuto ad acqua fredda, e poi spremendolo, subito dopo, su carta bibula.

Messo ad asciugare nel vuoto su ossido di calcio, avendo cura di tenere l'essicatore in ambiente fresco, si ha esente del tutto di acqua ed un termometro immerso in esso durante la fusione segna **25°,2** mentre come massimo nello stabilire la curva di congelamento tra fenilidrazina ed acqua, si ha, come si è visto, 25,90.

Costante crioscopica della fenilidrazina idrata.

Riservandomi di estendere l'applicazione di questo solvente basico semiidrato, riporto qui appresso alcune determinazioni preliminari sulla costante crioscopica di esso.

Si è visto che per preparare la fenilidrazina idrata basta aggiungere a 10 cc. di base anidra cc. 0,9 di acqua. Io per gli usi crioscopici ho trovato conveniente di aggiungere l'acqua in modo che si trovasse in piccolo difetto rispetto alla quantità di fenilidrazina pesata, indi ne determinavo il punto di fusione.

Aggiungevo poi a piccole gocce, altra acqua fino ad ottenere per

due volte costanza nel punto di congelamento, e nel prodotto cos preparato discioglieva la sostanza da studiare.

Le sostanze impiegate sono il difenile, la naftalina ed il veratrolo ed ecco i risultati ottenuti, in cui riporto le piccole quantità di acqua in difetto o in eccesso che ne risultarono, alcune volte, ad operazione finita, sul rapporto acqua e fenilidrazina.

I) *Difenile:* $C_{12}H_{10}$ = 154,08.

1a Serie

Fenilidrazina anidra imp.	gr. 10.4978	p. di fus. al termometro differenziale usato: 3°,260 corrispondenti a 25,5 gradi centigradi.
Acqua necessaria . .	» 0.8744	
Acqua aggiunta . . .	» 0.8752	
Acqua in eccesso . .	» 0.0008	
Solvente impiegato . .	» 11.3730	

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	K	Media
1	0.1002	0°.030	46.13	
2	0.3156	0°.088	42.96	
3	0.6585	0°.199	46.56	43.99
4	1.2098	0°.349	44.45	
5	1.9475	0°.535	42.33	
6	2.7837	0°.750	41.51	

2a Serie

Fenilidrazina impiegata .	gr. 10.5706	p. di fus. 3°,247 al termometro diff., corrispondenti a 25°,46 gradi centigradi.
Acqua necessaria . .	» 0.8804	
Acqua aggiunta. . .	» 0.8800	
Acqua in difetto . .	» 0.0004	
Solvente imgiegato . .	» 11.4510	

7	.2759	0°.084	46.91	
9	0.8139	0°.247	46.82	45.47
9	1.2278	0°.340	42.67	

II) *Naftalina:* $C_{10}H_{18}$ = 128.06

Fenilidrazina impiegata .	gr. 10.5906	p. di fus. 3°,301 al termometro differ., corrispondenti a 25,7 gradi centigradi.
Acqua necessaria . .	» 0.8821	
Acqua aggiunta . .	» 0.8834	
Acqua in eccesso . .	» 0.0013	
Solvente impiegato . .	» 11.4740	

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	K	Media
10	0.5255	0°.190	46.30	
11	1.3195	0°.441	42.80	
12	1.6428	0°.590	45.99	44.56
13	2.1448	0°.746	44.54	
14	2.7531	0°.961	44.70	
15	3.1244	1°.050	43.04	

III) *Veratrolo:* $C_8H_{10}O_2$ = 138,08

Fenilidrazina impiegata .	gr. 10.3390	
Acqua necessaria . .	» 0.8612	p. di fus. 3°,296, al termometro differenz., corrispondenti a 25,7 gradi centigradi.
Acqua aggiunta. . .	» 0.8623	
Acqua in eccesso . .	» 0.0011	
Solvente impiegato . .	» 11.2013	

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	K	Media
16	0.6963	0°.220	43.63	
17	1.1829	0°.367	42.81	42.60
18	1.7792	0°.549	42.61	
19	2.6041	0°.790	41.89	
20	3.0175	0°.919	42.05	

Da questi numeri risulta che, anche impiegando, col metodo da me seguito per la preparazione dell'idrato di fenilidrazina, un piccolo eccesso o difetto di acqua, non si hanno delle forti oscillazioni nella determinazione della costante crioscopica.

Ricavando la media dei valori medii suddetti delle singole serie si ha per l'abbassamento molecolare K:

1°) Difenile	43.99
2°) »	45.47
3°) Naftalina	44.56
4°) Veratrolo	42.60
Media	44.15

Mostrai nella Nota precedente come il calore latente di fusione F = 36.31, trovato da W. Louguinine e G. Dupont ed attribuito alla fenilidrazina anidra, non conduca con la formola di Van't Hoff ad un abbassamento molecolare corrispondente a quello da me ricavato crioscopicamente; ed espressi il dubbio che ciò potesse dipendere dal fatto che la fenilidrazina da loro usata, per ricavare quel valore, fosse in massima parte idrata.

Tale dubbio risulta ora ancora più fondato, perchè se da quel valore di F calcoliamo con la formola di Van't Hoff la costante crioscopica per la fenilidrazina idrata risulta:

$$K = \frac{0,02 \times T^2}{F} = \frac{0,02(273 + 25,2)^2}{36,31} = 48,98$$

Come si vede quest'ultimo valore di K si avvicina molto più a quello ricavato crioscopicamente da me per la fenilidrazina idrata di 44.15, anzichè all'altro, pure ricavato da me crioscopicamente nella Nota precedente per la fenilidrazina anidra, di 58,59.

Le esperienze sulla fenilidrazina idrata verranno continuate.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università — Settembre 1913.

La materia allo stato sovraffuso e discontinuità in alcune sue proprietà fisiche in vicinanza del punto di fusione.

Nota di R. NASINI e di U. BRESCIANI.

(Giunta il 15 aprile 1913).

INTRODUZIONE.

Molto numerose certo sono le esperienze sulla materia allo stato di sovraffusione, sia rispetto alle determinazioni delle costanti fisiche di essa, sia in riguardo alle condizioni perchè le sovraffusione si manifesti e si mantenga in più o meno estesi limiti di temperatura: tra queste ultime vanno specialmente ricordate le ricerche classiche del Tammann (1), il quale mise in relazione il fenomeno della sovraffusione con i due più importanti fattori che la determinano, cioè la velocità di cristallizzazione ed il numero dei germi cristallini che spontaneamente si formano nella materia sovraffusa. Allorquando un liquido si raffredda al disotto del suo punto di cristallizzazione, allora, a seconda dei casi, può avvenire o che subito, o quasi, la cristallizzazione cominci e si estenda poi a tutta la massa, oppure che i germi cristallini invisibili, venendo a diminuire per il raffreddamento la velocità delle molecole, non possano manifestare la loro azione, diremo

(1) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig, A. Barth, 1903.

così, accentratrice e orientatrice: ed allora la cristallizzazione non si produce e si possono avere sostanze sovraffuse che più non cristallizzano e che, trasformandosi poi in solidi amorfi, si trovano in un equilibrio perfettamente stabile, come avviene per molte di quelle vetrose. È necessario di arrivare di nuovo a temperature più elevate perchè la cristallizzazione possa aver luogo, in relazione colla maggior mobilità delle molecole e colla conseguente possibilità della formazione di grossi germi e poi della cristallizzazione della massa.

Si ammette — sebbene, come tra poco diremo, alcuni fatti che parlavano in senso contrario fossero già noti — che ci sia perfetta continuità tra le proprietà fisiche della materia allo stato liquido normale e di quella allo stato di sovraffusione, e che nessuna anomalia si presenti nelle espressioni analitiche e nelle curve che rappresentano le variazioni di proprietà fisiche col variare della temperatura. Ed anche uno di noi, determinando l'indice di rifrazione e la densità di alcune sostanze organiche, era giunto a tale conclusione [1]. Ma bisogna riconoscere che il problema è stato pochissimo studiato, e solo in via occasionale, giacchè la maggior parte delle misure delle costanti fisiche della materia sovraffusa sono state fatte con altro indirizzo, e quasi tutte si esplicano poi a temperature assai inferiori a quelle che corrispondono al punto di fusione del solido, mentre le singolarità, secondo quanto vedremo, si fanno evidenti appunto a quella temperatura.

Nondimeno, sino dal 1895 fu fatta una osservazione che mostrava come nelle sostanze sovraffuse, passandosi per la temperatura del punto di fusione o in prossimità di essa, si possono manifestare delle singolarità. Questa prima osservazione si deve a L. Bruner, il quale in una sua Nota [2], dopo avere accennato al fatto che, « sebbene i fenomeni particolari della sovraffusione abbiano da molto tempo attirato l'attenzione degli osservatori, il calore specifico dei liquidi sovraffusi non è ancora stato oggetto di uno studio sistematico », si propose di studiare l'argomento: esperimentò, tra le altre sostanze, sul timolo; e tracciando le relative curve, prendendo le temperature

[1] R. Nasini ed O. Bernheimer, Sulle relazioni esistenti tra il potere rifrangente e la costituzione chimica dei composti organici. Gazz. chim. ital., vol. XV (1885) pag. 59.

[2] L. Bruner. Sur la chaleur specifique des liquides surfondus. Comptes Rendus etc., *120* (1895), pag. 912.

come ascisse e i calori specifici come ordinate, mostrò che « il cammino ascendente della curva è più rapido nell'intervallo tra 15° e 55° », ossia in vicinanza del punto di fusione. Ed in una Nota di poco posteriore, pure pubblicata nel 1895 ([1]), un fatto analogo trovò per l'iposolfito sodico. « La curva presenta », egli dice, « in vicinanza del punto di fusione (48°), il massimo sensibilissimo che io ho già segnalato per il calore specifico del timolo ».

Sebbene l'importanza di queste esperiénze del Bruner fosse grandissima, pure esse non furono prese in molta considerazione; anzi W. Ostwald, nel riferire brevemente su questi lavori ([2]), poneva un punto interrogativo rispetto all'esistenza di questo massimo. Si era allora in un periodo antiatomico, antimolecolare: e questa discontinuità in una proprietà fisica di una specie chimica isotropa non sembrava troppo probabile, come già non erano parse, e non dovevano parere probabili, alcuno anomalie affermate da varii esperimentatori nelle proprietà fisiche dell'acqua in vicinanza della temperatura di 4°, sebbene innegabile in fondo fosse, e sia, l'anomalia nella densità, solo spiegabile con ipotesi molecolari.

Nel 1900 altre ben studiate anomalie nel comportamento delle sostanze sovraffuse furono messe in evidenza da un giovane, allora, e modesto quanto valoroso chimico italiano, R. Moreschini, chimico nel laboratorio centrale delle Gabelle a Roma a quei tempi, ora direttore del Laboratorio chimico compartimentale delle Gabelle in Napoli.

Crediamo opportuno di riferire per esteso, nelle parti che più ci interessano, quanto fu esposto dal Moreschini nella Memoria che egli pubblicò sull'argomento ([3]), Memoria della quale nessuno, o quasi, si occupò, in parte per le ragioni addotte sopra a proposito del lavoro

([1]) L. Bruner, Sur la chaleur specifique des sels surfondus, Comptes Rendus etc., *121* (1895), pag. 60.

([2]) Zeitschrift f. physikalische Chemie *19* (1896), pag. 381. Riferiamo integralmente... « Der Anstieg ist in der Nähe des Schmelzpunktes (49,5°) etwas grösser (? Ref.). Parakresol gab eine schwach aufsteigende Kurve, ohne merkliches Maximum. Zwischen der spezifischen Waerme im ueberschmolzenen und im gewoehnlichen fluessigen Zustande oberhalb des Schmelzpunktes findet also (wie auch unbedingt zu erwarten war) ein stetiger Uebergang statt... ».

([3]) R. Moreschini, Sopra un fenomeno che si verifica nel raffreddamento delle sostanze sovraffuse, Gazzetta chimica italiana, vol. XXX, part. I, pag. 339, anno 1900.

del Bruner, in parte anche perchè scritta in italiano. Un cenno critico del lavoro del Moreschini fu dato dall'Abegg nello « Zeitschrift für physikalische Chemie (voi. 35, pag. 116, anno 1900). Riportiamo integralmente questo cenno, nel quale si insiste sulla continuità tra lo stato liquido e il sovraffuso. Per le ragioni che svolgeremo in seguito, non crediamo però che la spiegazione data dall'Abegg possa essere giusta :

« Man pflegt aus vielerlei Gründen den überschmolzenen Zustand einer Substauz als die kontinuierliche Fortsetzung des flüssigen anzusehen. Der Verf. beobachtete jedoch, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit von Fettsäuregemischen, von Thymol, Anetol und Eisessig eine deutliche Unstetigkeit gerade beim Passieren des Schmelzpunktes aufwies. Die Abkühlungsgeschwindigkeit soli sich dort plötzlich verlangsamen. Die Erscheinung erinnert zu sehr an die von Rudberg [s. Ostwald. Lehbuch (2 Aufl.) I, 1018] beim Abkühlen von Legierungen beobachteten, um nicht die dort von Ostwald (loc. cit. S. 1024) gegebene Erklärung auch hier als zutreffend zu vermuten: ein — vielleicht sehr langsam ertolgendes und deshalb übersehenes — teilweises Erstarren der geschmolzenen Substauz würde wenigstens die Beobachtungen erklären können. Dafür spricht auch, dass gerade bei den untersuchten Gemischen der Schmelzpunkt, welcher sich nach aufgehobener Unterkühlung einstellt, meist merklich (0,15) unter dem Punkt liegt, wo die Abkühlung sich verzögert: hier ist bereits ein so grosser Teil des sich zuerst fest abscheidenden Stoffes (Lösungsmittels) ausgefroren, dass der nachbleibende Rest eine höhere Konzeutration und entsprechende Gefrierpunktserniedrigung zeigt ». R. Abegg.

Il Moreschini, con grande precisione, espose i fatti osservati ed illustrò l'andamento del fenomeno che aveva scoperto e che noi, in onore del modesto uomo di scienza, proporremmo di chiamare da qui in avanti « fenomeno Moreschini ».

Ecco quanto scriveva il Moreschini, il cui lavoro fu occasionato dagli studii che egli faceva sopra la fusione dei grassi :

..... « cominciai dall'osservare la velocità colla quale la colonna del termometro discende, mentre la sostanza si raffredda. Misurando il tempo che la colonna di mercurio impiegava a percorrere una divisione della scala del termometro ($^1/_5$ di grado), osservai che il mo-

vimento discendente viene ritardato in modo notevolmente uniforme e regolare.

Così, p. es., a 55° $^1/_5$ di grado è percorso in 6 minuti secondi; a 54,8 in 6",3; a 54°,4 in 6",5; a 53° in 6",10 ecc. Le frazioni di minuto secondo son date in ventesimi. Con tale progressione si scende regolarmente, supponiamo, fino a 56°,6, dove la colonna del termometro percorre una divisione della scala in 8". A questo punto, giusta le premesse, si potrebbe prevedere che la divisione successiva a 46°,2 venisse percorsa in 8",5 circa. Invece si trova che la colonna del termometro a 46°,2 percorre $^1/_5$ di grado in 10", presentando così un notevole rallentamento. Dopo questo rallentamento, la colonna riprende il movimento regolare, sebbene con andamento più ritardato che prima non fosse: e per tornare al caso pratico, si ha che a 45°,8 una divisione della scala è percorsa in 10",10; a 45°,4 in 11"; a 45° in 11".10 ecc.

« Determinato il punto di congelamento nelle condizioni che saranno poscia descritte, si trova che esso avviene costantemente vicinissimo od uguale alla temperatura in cui si è constatato il rallentamento dianzi descritto, a seconda delle varie sostanze.

« Questo rallentamento è un fenomeno che si ripete ad un dato momento, tanto per gli acidi grassi e loro miscugli, come in genere per le sostanze cristallizzabili nelle quali avviene soprafusione, sia essa proprietà specifica come nel timolo e nell'anetolo, sia provocata come nell'acido acetico.

« Nelle sostanze che non hanno la proprietà di restare soprafuse, il rallentamento non può essere avvertito altrimenti che provocando la soprafusione.

« Una circostanza che mi sembra notevole accennare, è che nelle sostanze pure, aventi o no soprafusione, il punto di congelamento ed il rallentamento avvengono alla stessa temperatura, mentre nei miscugli di acidi grassi, specialmente in presenza di molto acido oleico, il punto di congelamento è di circa 0°,15 inferiore alla temperatura in cui si è osservato il rallentamento.

« Nella tabella seguente sono esposti alcuni dati che dimostrano la coincidenza del punto di rallentamento con quello di congelamento di varie sostanze.

	Punto di rallentamonto	Punto di congelamento	Differenza
Miscuglio di acidi grassi A	48°,80	48°,65	+ 0,15
» » B . . , . .	45,60	45,60	+ 0,10
» » C	40,95	40,80	+ 0,15
» » D	17,65	17,50	+ 0,15
Timolo.	49,40	49,35	+ 0,05
Anetolo	18,50	18,45	+ 0,05
Acido acetico	13,10	13,10	+ 0,00

« È inoltre da rilevare come per il timolo, l'anetolo e l'acido acetico, il punto di rallentamento osservato coincida con il punto di fusione, trovato rispettivamente a 49°,40–18°,50–13°,10.

« Le sostanze che non congelano nei limiti di una temperatura facile a raggiungere, e quindi comunemente ritenute incristallizzabili, come l'alcool, l'essenza di trementina, il cloroformio, esaminate nelle stesse condizioni delle sostanze cristallizzabili, non presentano anomalie durante il raffreddamento, e la colonna termometrica discende sempre con moto regolarmente ritardato.

« Qui è da notare che allorquando la temperatura interna è molto vicina alla temperatura ambiente, l'irradiazione del calore diviene sempre più lenta, in modo che la misura della velocità della colonna termometrica riesce spesso assai malagevole e quindi poco esatta; da ciò la condizione indicata in seguito, di avere nell'esperienza un certo dislivello fra la temperatura ambiente ed il punto di congelamento della sostanza.

« Siccome dopo avvenuto il rallentamento, lasciando la massa in quiete, si osserva che la colonna riprende un movimento ritardato ma regolare, si potrebbe supporre che in quell'istante succeda un movimento interno nella posizione delle molecole. Nel variare il loro aggruppamento, si produrrebbe un lavoro e conseguente sviluppo di calore, in modo da turbare la regolare emissione del calore di irradiamento, osservata prima del fenomeno.

. . . .

« Sembra quindi che il complesso dei fatti accennino realmente ad un fenomeno interno ben determinato, ed il rallentamento della colonna termometrica, testè descritto, non sia accidentale, nè tanto meno sia prodotto da un'anomalia nell'irradiamento del calore dipendente da cause esterne ».

« Le esperienze sono state eseguite in un apparecchio simile a quello adoperato dal Girard e dal Wolfbauer, formato cioè di un vaso esteriore cilindrico, piuttosto largo e della capacità di circa un litro, e munito di un termometro. Per mezzo di un turacciolo sospendevo nel vaso un tubo di assaggio del diametro di 22-25 mm. che doveva contenere la sostanza da esaminare. Nelle esperienze ho adoperato sempre 20 grammi di sostanza. Per altro, un aumento nella quantità di essa, come le dimensioni del tubo d'assaggio, non hanno variato sensibilmente i risultati finali, ed il fenomeno di rallentamento avviene regolarmente come sempre.

« Messa la sostanza nel tubo d'assaggio immergevo in essa un termometro normale con scala a $^1/_5$ di grado: ed osservando che le condizioni dianzi esposte fossero soddisfatte, collocavo il tubo d' assaggio nel vaso ambiente, avendo cura che la sostanza si trovasse nello spazio centrale del vaso ambiente ed il bulbo del termometro interno fosse al centro della massa.

« Messo così a posto l'apparecchio, esaminavo la velocità della colonna del termometro, lasciando la massa in quiete fino a che non osservavo il noto rallentamento.

« A questo punto agitavo la massa col termometro in tutti i sensi, fino a che la colonna del mercurio raggiungeva un massimo di abbassamento. Appena cominciava una nuova risalita della colonna, a causa del calore che si svolge per la cristallizzazione, sospendevo l'agitazione, e, data al termometro interno la posizione primitiva, attendevo che la colonna del mercurio avesse raggiunto il punto massimo di innalzamento, ove rimane stazionaria anche per due minuti primi. Leggevo questa temperatura, che tenevo come punto di congelamento.

« Si potrebbe anche praticare l'agitazione continua durante tutta l'esperienza senza per questo turbare in nessun modo il fenomeno del rallentamento; ma, per i miscugli di acidi grassi specialmente, i risultati migliori si ottengono con un'agitazione solo temporanea e nel modo descritto ».

« Richiamo l'attenzione sul fatto nuovo e non previsto, che sembrerebbe esistere un comportamento speciale delle sostanze sovraffuse in vicinanza della temperatura che corrisponde al punto di fusione; qualche cosa di simile, ma in modo assai meno evidente, constatò il Bruner per il calore specifico del timolo e dell' iposolfito sodico ».

Nemmeno la Memoria del Moreschini ebbe la virtù di richiamare su tali fenomeni l'attenzione degli esperimentatori, nè d' altra parte il Moreschini potè, per le molte cure inerenti al suo ufficio, proseguire nelle ricerche. Poco dopo la pubblicazione del Moreschini, T. Gnesotto e G. Zanetti (1), eseguendo misure di calore specifico pure sul tiosolfato sodico, confermarono sostanzialmente l' osservazione del Bruner trovando che il massimo del calore specifico si ha a 8° sopra il punto di fusione e si ha poi un minimo fra i 60° e gli 80° ; ed infine poi recentemente T. Gnesotto e G. Fabris (2) trovarono per il calore specifico dell'acetato sodico idrato un massimo seguito da un minimo per temperature di poco superiori a quella di fusione (57°,8). Di altri lavori riguardanti le sostanze sovraffuse dal punto di vista che c'interessa dobbiamo accennare alle ricerche di O. Scarpa, il quale mise in rilievo che nella curva rappresentante le variazioni di viscosità del fenolo sovraffuso non vi è nessun punto singolare in corrispondenza colla temperatura di fusione (3). Recentemente poi E. Carlinfanti e M. Levi-Malvano (4) rilevarono l'importanza del fatto scoperto dal Moreschini. Essi non trovarono, per i oro miscugli, nulla di anomalo allo stato liquido ; ma bisogna dire che la sopraffusione nelle loro esperienze era brevissima. Il passaggio allo stato solido avveniva, o veniva provocato, ad una temperatura di poco inferiore a quella del punto di fusione. F. Hoffmann

(1) T. Gnesotto e G. Zanetti, Sul calore specifico dell'iposolfito di sodio sopraffuso. Atti del R. Ist. Veneto di Scienze ecc., tomo LXII (1902-1903), part. II, pag. 1377.

(2) T. Gnesotto e G. Fabris, Su alcune costanti termiche dell'acetato di sodio idrato. Atti del R. Istituto Veneto di Scienze, ecc., tomo LXX (1910-1911), part. II, pag. 471.

(3) O. Scarpa, Determinazione della viscosità del fenolo allo stato liquido. Nuovo cimento serie V, vol. V 1903, pag. 117.

(4) E. Carlinfanti e M. Levi-Malvano, Sopra i punti di fusione e solidificazione delle sostanze grasse in miscele binarie o ternarie. Gazz. Chimica Ital., anno 1909, parte II, pagg. 353 e 475.

e R. Rothe [1], in esperienze di raffreddamento dello zolfo liquido, notarono una particolarità nei pressi di un supposto punto di trasformazione (160°); particolarità che viene espressa con una specie di regresso sulla curva rappresentativa. Ma dato il diverso scopo dei loro studii, non protrassero gli esperimenti fino al punto di fusione.

Noi ci siamo proposti in questa prima Memoria, alla quale altre presto faranno seguito, di studiare profondamente e con metodi più perfezionati il « fenomeno Moreschini », prima di tutto estendendo il campo sperimentale, cioè esaminando molte sostanze che presentano il fenomeno della sovraffusione, per stabilire se il fenomeno, in grado minore o maggiore, è presentato dalla materia allo stato di sovraffusione in genere; se cioè per tutte le sostanze sovraffuse si ha, passando per la temperatura di fusione, il « fenomeno Moreschini », oppure se questo è presentato da alcune soltanto. Inoltre ci proponemmo di studiare anche le variazioni di altre proprietà fisiche per stabilire se, eventualmente, per alcune di esse, si abbiano singolarità in corrispondenza a quella temperatura. Tutto questo allo scopo di penetrare possibilmente nella essenza di questo fenomeno che, evidentemente, è di natura molecolare, cercando di metterlo in relazione con le diverse proprietà fisiche delle sostanze esaminate. In questa prima Memoria riferiremo prima di tutto sulle curve di raffreddamento, che il Moreschini non si era occupato di tracciare, e sopra una di riscaldamento, di varie sostanze, opportunamente scelte, e che presentano il fenomeno della sovraffusione; inoltre studiamo anche le contrazioni che si hanno durante il raffreddamento, le variazioni di volume, quelle nel calore specifico e nella tensione superficiale, e ciò limitatamente a quelle sostanze che più manifestamente presentano il fenomeno Moreschini, e sempre esprimendo, anche graficamente, le variazioni.

In altre Memorie, oltre ad estendere molto il materiale delle indagini, riferiremo sopra la determinazione di altre proprietà fisiche delle sostanze sovraffuse che presentano il « fenomeno Moreschini » ed anche cercheremo di studiare il fenomeno stesso con metodi di maggiore delicatezza e precisione di quelli sin qui adoperati.

[1] F. Hoffmann e R. Rothe, Ueber eine Zustandsänderung des flüssigen Schwefels. Z. f. physik. Chemie, *55* 1906, pag. 113.

Rispetto alla scelta delle sostanze, abbiamo preferito di esperimentare su quelle che presentano più nettamente e più stabilmente il fenomeno della sovraffusione, giacchè altrimenti le determinazioni riescono poco sicure e di dubbia interpretazione. Tutte quelle da noi impiegate lo presentano in grado eminente; in grado elevatissimo il timolo, che può mantenersi liquido anche a temperature assai basse per un tempo indefinito. Non ci fu possibile invece di tener sovraffuso l'acido palmitico per un intervallo di temperatura superiore ad 1°: e per l'acido miristico, e specialmente per il laurinico, la sovraffusione si manifesta incerta, e in ogni modo, piccolissima, non ostante le precauzioni prese per provocarla. Alcune sostanze le scegliemmo analoghe a quelle che presentano assai pronunciato « il fenomeno Moreschini »; altre invece ne scegliemmo appartenenti a gruppi del tutto differenti chimicamente.

Le sostanze esaminate furono in generale purificate con tutte le cure, e ne fu diligentemente verificato il punto di fusione. Nella seguente tabella diamo il nome delle sostanze esaminate, la loro formula, l'origine, il metodo di purificazione e il punto di fusione. Nelle due tabelle susseguenti diamo per le sostanze esaminate alcune costanti fisiche che hanno relazione con i fenomeni di sovraffusione, e che si potrebbe presumere dovessero stare in relazione, sia principalmente colle singolarità presentate dalle sostanze stesse in rapporto col « fenomeno Moreschini », sia colle altre proprietà fisiche [1].

[1] La maggior parte dei numeri che si trovano nella prima delle due tabelle sono tolti dalla Memoria di G. Bruni e M. P. Padoa, Sulle relazioni fra le proprietà dei vari corpi come solventi crioscopici e le loro loro costanti di cristallizzazione, Gazz. chim. ital., *34*, 1.105, anno 1904.

Tabella I.

NOME	FORMOLA	PROVENIENZA	PURIFICAZIONE	Punto di fusione
Acido formico .	$H.COOH$	Prep. dal formiato di piombo, scomp. con H_2S secco.	Per distillazione e cristallizzazione	7°,5
Acido acetico . .	$CH_3 \cdot COOH$	C. Erba	Per ripetute cristallizzazioni	16,5
Acido laurinico .	$C_{12}H_{24}O_2$	C. A. F. Kahlbaum	—	43,5
Acido miristico .	$C_{14}H_{28}O_2$	Id.	—	52,5
Acido palmitico .	$C_{16}H_{32}O_2$	Id.	—	62,4
Benzolo	C_6H_6	C. Erba	Per distillazione; 1°) su ossido di calcio; 2°) sul sodio.	5,3
Fenolo	$C_6H_5 \cdot OH$	Id.	Per ripetute cristallizzazioni	38,0
Timolo	$(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3)OH$	Id.	Per cristallizzazione dell'alcool	49,4
Anetolo	$CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$	C. A. F. Kahlbaum	Id.	21,0
Salolo.	$OH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_6H_5$	Prodotto farmaceutico	—	41,1
Apiolo	$CH_2 <^{O}_{O}> C_6H(C_3H_5)(OCH_3)_2$	H. König	—	28,9
Alcool cinnamico.	$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot OH$	C. Erba	Per cristallizzazione	30,7
Acetato sodico. .	$CH_3 \cdot COONa$, 3 acq.	C. A. F. Kahlbaum	—	58,2
Tiosolfato sodico.	$Na_2S_2O_3$, 5 acq.	C. Erba	—	45,1
Acqua	H_2O	Distillata comune	Per distillazione e ripetute cristallizzaz.	0,0
Solfo	S	Fiori di solfo	Per cristallizzaz. dal solfuro di carbonio	109,5

TABELLA II.

NOME	Temperatura	Calore di fusione		VELOCITÀ di cristallizzazione (1) K. G.	NUMERO dei germi (1) K. Z.
		Per un kg.	per 1 gramm. molecola		
Acido formico (Pettersson)	— 7°,5	57,38	2,6	notevole (B. P.)	—
» (Berthelot).	— 8°,6	52,61	2,4	—	
Acido acetico (Pettersson)	2°,9 a 5°,6	43,66	2,6	grande (B. P.)	—
» (Marignac).	al punto di fusione	46,4	—	—	
» (De Visser).	—	46,3	—	—	
» (I. Meyer)	—	45,82	—	—	
Acido laurinico (Guillot)	—	28,0	5,6	—	—
» (Stohmann e Wilsing) .	44°	43,69	8,7	—	
Acido miristico (Stohmann e Wilsing) .	53°,8	47,48	10,8	—	—
Acido palmitico (Guillot).	—	28,5	7,3	minima (B. P.)	I (B. P.)
» (Bruner).	55°,0	39,2	10,0	—	
Benzolo (Pettersson e Widmann) . .	1°,95	29,09	2,3	grande (B. P.)	—
» (Fischer)	5°,3	30,08	2,35	—	
» (Ferche)	5°,4	30,18	2,35	—	
» (Pickering)	5°,41	29,43	2,3	—	
» (Bogojawlensky).	5°	30,7	2,4	—	
» (Demerliac) . : . . .	—	30,3783	—	—	
» (I. Meyer)	—	30,39	—	—	
Fenolo (Pettersson e Widmann) . .	25°,37	24,93	2,3	assai grande (B. P.)	II (T.)
Timolo (Berthelot)	—	19,86	2,98	—	
» (Eykman)	48°,2	27,5	4,2	—	—
Anetolo (Eykman)	20°,1	27,3	—	6,0 a 11°; max. 180 (B. P.)	IV (B. P.)

(1) In questa colonna (B. P.) significa Bruni e Padoa; (F. T.) Friedläder e Tammann; (T.) Tammann. Per i dati dell'ultima colonna è da avvertire che essi derivano dalla classificazione dei liquidi in quattro categorie, proposta da Tammann, secondo l'ordine decrescente del numero dei germi che si formano per un dato sopraraffreddamento.

(*Segue*) TABELLA II.

NOME	Temperatura	Calore di fusione		VELOCITÀ di cristallizzazione K. G.	NUMERO dei germi K. Z.
		Per un kg.	per 1 gramm. molecola		
Salolo (Garelli e Gorni)	43°	16,3	—	1,2 a 34°,5; max. 4 0 (F.F.)	IV (B. P.)
Apiolo (Tammann)	22°.35	25,2	—	2,4 a 4°,5; max. 7,7 (B.P.)	IV (T.)
» »	al p. di fus. 29°,36	25,8	—	—	
Alcool cinnamico	—	—	—	—	—
Acetato sodico (Gnesotto e Fabris). . .	0°	38,9 + 0,1	—	—	—
Tiosolfato sodico (Trentinaglia) . .	9°,86	37,6	9,3	—	—
» (Zanetti) . . .	0°	35.7	—	—	
Acqua (Person).	—2° a —21°	80,04	1,4	—	—
» (Hess)	—3° a —13°,5	80,34	1,45	—	
» (Petterson)	—6°,62	75,99	1,4	—	
» »	—6°,50	76,03	1,4	—	
» »	—6° 28	75,94	1,4	—	
» »	—4°,995	76,60	1,4	—	
» »	—2°,8	77,71	1,4	—	
» (Zakrzewski).	—0°,7	78,26	1,4	—	
» (Person).	0°	79,25	1,4	—	
» (Regnault)	0°	79 06	1,4	—	
» »	0°	79,25	1,4	—	
» (Bunsen)	0°	80.045	1,4	—	
» (Arthur W. Smith) . . .	0°	79,91 + 0 02	1,4	—	
» (Desains)	0°	79,24	1,4	—	
Solfo [romb.] (Person)	115°	9,37	0,3 (p. gr. atomo)	—	—

TABELLA III.

NOME	Abbass. molecol. del punto di congelamento (trov. sperimentalm.)
Acqua (Raoult)	18,5
» (Nernst e Abegg)	18,6
» (Abegg)	18,4
» (Raoult)	18,5
» (Loomis)	18,6
» (Hausrath)	18,5
Acido acetico (Raoult).	39
Acido formico (Raoult)	28
» (Zanninovieh-Tessarin) . . .	27,7
Acido laurinico (Eykman)	44
Acido palmitico (Eykman).	44
Benzolo (Raoult).	49
» (Paternò)	51,2
Fenolo (Eykman).	74
» (Eykman)	72,7
Timolo (Fykman).	80
Anetolo (Eykman)	63
Salolo (Garelli e Gorni)	123

Rispetto alle proprietà fisiche che abbiamo studiato in questa prima Memoria, oltre di aver ripetuto, come abbiamo detto, con tutta l'esattezza e l'estensione, le determinazioni sulle variazioni nel modo di raffreddarsi e di riscaldarsi delle sostanze sovraffuse, abbiamo poi determinato il calore specifico, limitatamente all'anetolo e all'acido acetico (il timolo essendo già stato studiato dal Bruner), certi che anche rispetto al calore specifico, come diremo più estesamente a suo tempo, si dovevano manifestare le singolarità, giacchè il rallentamento nel raffreddarsi altro non significa se non uno sviluppo di calore nella sostanza sovraffusa che spontaneamente si ha nel liquido stesso: e, conseguentemente, nella determinazione del calore specifico si deve ciò manifestare come un aumento, ammesso sempre che i metodi esperimentali impiegati siano della sensibilità sufficiente per

mettere in evidenza le variazioni. Inoltre, giudicando che il fenomeno debba essere di natura molecolare e che debba trattarsi di una maggior agglomerazione nelle molecole o di una maggiore loro velocità, studiammo altre proprietà che fossero atte a svelarci cambiamenti di simile natura nelle vicinanze del punto di fusione; in questa prima Memoria specialmente abbiamo preso in considerazione proprietà che potessero illuminarci sopra una possibile associazione avvenuta tra le molecole delle sostanze esaminate.

Nel 1° capitolo di questa Memoria trattiamo del sistema grafico dei diagrammi; nel 2°, del raffreddamento e dei riscaldamento delle sostanze sovraffuse, ossia del « fenomeno Moreschini », sia per le specie chimiche pure, sia per alcuni miscugli di esse con piccole quantità di altre sostanze; nel 3°, delle contrazioni che avvengono durante il raffreddamento; nel 4°, dei cambiamenti di volume determinati col metodo picnometrico; nel 5°, dei calori specifici; nel 6°, della tensione superficiale o della grandezza molecolare allo stato liquido; nel 7°, delle conclusioni generali e nell'8° riassumiamo.

I.

Sistema grafico dei diagrammi. Curve differenziali.

Per esprimere graficamente, con curve, le variazioni nel raffreddamento di un corpo in funzione delle variazioni del tempo, il metodo più comunemente seguito è quello di riportare sopra uno degli assi coordinati le successive temperature e sull'altro i tempi successivi corrispondenti; si hanno così le ordinarie curve di raffreddamento, delle quali tanto si fa uso nello studio delle leghe ed in genere dei miscugli, ecc.

Ma il metodo di esperimentare del Moreschini, al quale noi in principio ci siamo voluti attenere strettamente, portava ad un'altra rappresentazione, cioè ad esprimere le successive velocità di raffreddamento (tempo impiegato a percorrere una determinata divisione del termometro) in funzione dei tempi successivi: in altri termini, invece che le temperature, venivano a prendersi come termini di riferimento, come variabili, i quozienti delle differenze $\frac{dt}{dp}$, o, non parlando con tutto il rigore, i quozienti differenziali o derivate. Il sistema Moreschini, in altri termini, portava con sè a quella rappre-

sentazione grafica che viene più o meno propriamente chiamata delle curve differenziali, nelle quali cioè invece di esprimere con x e y i valori delle coordinate, si esprimono con $\frac{dx}{dy}$ e con y: assumendosi pel solito con dx e con dy delle differenze calcolate dalle esperienze o determinate direttamente, come è stato praticato negli studii da noi eseguiti.

Di queste curve differenziali si è parlato molto, e molto discusso, in un certo periodo della Chimica fisica quando il Mendeleeff, esprimendo le variazioni del peso specifico delle soluzioni acquose di acido solforico ed alcool in funzione del percentuale in acido solforico o in alcool invece che nel solito modo, col quale ci si riferisce ai valori di s e di p, prese come coordinate i valori di $\frac{ds}{dp}$ e di p: in altri termini si riferì ai quozienti differenziali, o derivate, o, per dir meglio, ai quozienti delle piccole differenze successive che si avevano nei valori del peso specifico per la corrispondente differenza nel percentuale. Ricorrendo a questa presentazione credette il Mendeleeff di poter dimostrare l'esistenza di varii idrati sia per l'acido solforico che per l'alcool, giacchè con tale rappresentazione non si aveva più un'unica curva, ma diverse rette ciascuna corrispondente a un determinato idrato: il che portava con sè che la corrispondente curva integrale avrebbe dovuto essere del 2° ordine, o, per dir più esattamente, che in realtà dovevano essere tante curve integrali del 2° ordine quante erano le rette che si avevano per le curve differenziali. Molto si discusse su queste conclusioni del Mendeleeff, notevolissime ad ogni modo perchè furono un primo accenno, un primo tentativo per la teoria degli idrati in soluzione.

Alcuni credettero che non si dovesse attribuir loro molta importanza in quanto che i valori $\frac{ds}{dp}$ venivano ad esser troppo affetti degli errori sperimentali e quindi non abbastanza sicuri per poterli prendere come base di teorie scientifiche: e calcoli appositamente istituiti sembrarono confermare queste vedute. Ad altri parve questo un campo assai fecondo di ricerche, e diversi sperimentatori, così Sp. U. Pickering, Crompton, F. Lupton, a W. Ruecker si occuparono in varie direzioni dell'argomento, riferendosi anche ad altre proprietà fisiche, come la conducibilità elettrica, e prendendo in considera-

zione, oltre che le derivale prime, anche le derivate seconde, adottando le quali si giungeva a stabilire anche un numero maggiore di idrati in soluzione. Si era allora in quel tempo in cui si cercava di sostituire, in Inghilterra, alla teoria della dissociazione elettrolitica dell'Arrhenins una teoria degli idrati: notevole è a questo proposito la difesa dell'Arrhenius stesso a proposito dei lavori di Pickering; così egli si esprime: « il Pickering, riferendosi alle derivate seconde del peso specifico $\frac{d^2s}{d^2p}$, arriva a 17 linee rette corrispondenti a 16 idrati. Allora le variazioni del peso specifico vengono rappresentate da 17 equazioni di terzo grado con 68 costanti arbitrarie, ciò che in realtà equivale ad una *reductio ad absurdum* ». E non vi è dubbio che, nella maggior parte dei casi, le relazioni trovate mancavano di base sperimentale, ossia si poggiavano su valori non affatto sicuri; ed a questo fatto si doveva la grande complicazione dei risultati, ossia il grande numero di idrati che si venivano a stabilire.

Il calcolo di tali valori, più o meno propriamente chiamati derivate prime e derivate seconde, si può fare in diversi modi: si potrebbe partire dalle curve integrali, opportunamente regolarizzate se occorre, e ottenere i valori differenziali, oppure anche, e questo è il metodo più seguito, stabilire un certo intervallo di una delle variabili e dividerlo per l'intervallo corrispondente dell'altra variabile; si avrebbero così i primi quozienti differenziali: facendo poi le differenze tra due quozienti differenziali successivi e dividendole per le differenze corrispondenti dei valori dell'altra variabile, si avrebbero i quozienti differenziali secondi o derivate seconde. Ma su questo argomento non insisteremo e ci basta di averlo accennato [1].

Non vi è dubbio che certi cambiamenti che non si avvertono,

[1] Per una maggiore cognizione dell'argomento rimandiamo alle seguenti Memorie:

Mendeleeff, « Compounds of Ethyi alcohol with water ». Journ. Chem. Soc. *52*, 778 (1887); « Das spezifische Gewicht der Schwelsäure-Losungen ». Zeitschrift f. phys. Chemie, *1*. 273 (1887).

Crompton. « Extension of Mendeleef's theory of the solutions to the electrical conductivity of the acqueous solutions ». Journ. Chem. Soc., *53*, 116 (1888).

Arrhenius, « Electrolytic Dissociation versns Hydratation » Phil. Mag. *28*, 30 (1889).

Pickering, « The nature of Solutions, represented by the Study of density, electrical conductivity, termic capacity, solution's heat and thermic

o si avvertono appena, nelle curve integrali, dove si manifestano al più come un leggero cambiamento nella curvatura, assumono invece nelle curve differenziali l'aspetto di vere discontinuità, onde crediamo, in genere, utile questo modo di rappresentazione; d'altra parte è innegabile il pericolo che le curve differenziali presentano, quando si vengono a considerare delle differenze che rientrano o totalmente, o parzialmente, negli errori di osservazione: si può credere di aver trovato delle singolarità importanti nel fenomeno, mentre tutto dipende dai valori poco sicuri e saltuari che si sono presi in considerazione.

Riguardo al fenomeno del raffreddamento è innegabile che le solite curve nulla, o quasi, ci avrebbero detto, perchè nessuna importanza si sarebbe attribuita — come in realtà era accaduto — a certe piccole deviazioni di curvatura che pure innegabilmente spesso si hanno in vicinanza del punto di fusione. E se il Moreschini non avesse avuto la felice idea di studiare il fenomeno con metodo differenziale — rallentamento di velocità — le anomalie sarebbero sfuggite agli attuali mezzi di indagine. Si sono esse invece manifestate più facilmente per il calore specifico che, come è evidente, è già di per sè un valore diremo così differenziale.

Noi, come più estesamente diremo quando ne verrà l'opportunità, abbiamo cercato di esprimere con curve l'andamento delle proprietà fisiche studiate, sia nel modo consueto, sia nel modo differenziale: però quando, adottando il metodo differenziale, era evidente che si venivano a considerare valori che, su per giù, rientravano negli errori di osservazione, non abbiamo riportato le curve, che in tali casi si presentavano come piccole rette a zig-zag senza nessuna regolarità.

Per orientarsi, riguardo alle curve che accompagnano questo lavoro, sarà utile riferirsi al seguente specchietto:

dilatation of solutious of Sulphuric acid ». Journ. Chem. Soc.. *57*, 64 (1890).

Luptou, On the reduction of the results of Experiments with special reference to the Hydrate-theory of solutions ». Phil. Mag. *31*, 418 (1891).

Ruecker, « On the relation between the density and compounds of dilute Sulphuric acid ». Phil. Mag. *32*, 304 (1891).

Pickering, « The densities of Sulphuric acid solutions ». Chem. News *64*, 311 (1891): Phil. Mag. 33, 132 (1892).

Lungo, « Tho density of Sulphuric acid solutions ». Chem. News *65*, 13 (1892).

Valore delle singole divisioni [1] *degli assi nei diagrammi delle varie tavole.*

Tavole e Figure	Ascisse	Ordinate
Fig. 1, 2, 3, 4 della tavola I Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6 della tavola II La curva di riscaldamento (tav. II)	1 divis. = $^1/_4$ di grado cent.	1 div. = 1 min. sec.
Fig. 5, 6, 7 della tav. I Fig. 7 della tavola II	1 divis. = $^1/_2$ gr. cent.	1 div. = 1 min. sec.
Tutte le figure della tavola III Fig. 1 e 2 della tavola IV	1 div. = 1 min. primo	1 divis. = $^1/_2$ grado cent.
Fig. 3 della tavola IV	1 div. = $^1/_2$ min. primo	1 divis. = $^1/_{20}$ di grado cent.
Tutte le figure della tavola V	1 divis. = $^1/_2$ grado cent.	1 divis. = $^1/_2$ cm.
Tutte le figure della tavola VI	1 divis. = 1 grado cent.	1 divis. = 0,005 cm^3
Le figure 1 e 2 delle tavola VII	1 div. = 1,25 gr. cent.	1 divis. = 0,01 un. del calore specif.
Le figure 3 e 4 della tavola VII	1 div. = 2,5 gr. cent.	1 divis. = 0,005 un. del calore specifico
Le due figure della tavola VIII	1 divis. = $^1/_4$ di grado cent.	1 divis. = 0,05 un. del cal. sp.
La figura della tav. IX	1 div. = 2,5 gr. cent.	1 divis. = 0,5 un. della tens. sup.

[1] Ognuna di queste divisioni corrisponde, nei diagrammi originali costruiti su carta millimetrata, a $^1/_2$ centimetro.

II.

Esperienze di raffreddamento e di riscaldamento.

L'apparecchio che ha servito per tutte le esperienze di raffreddamento, salvo per quelle sullo solfo, e che è riprodotto nella figura 1, è così costituito:

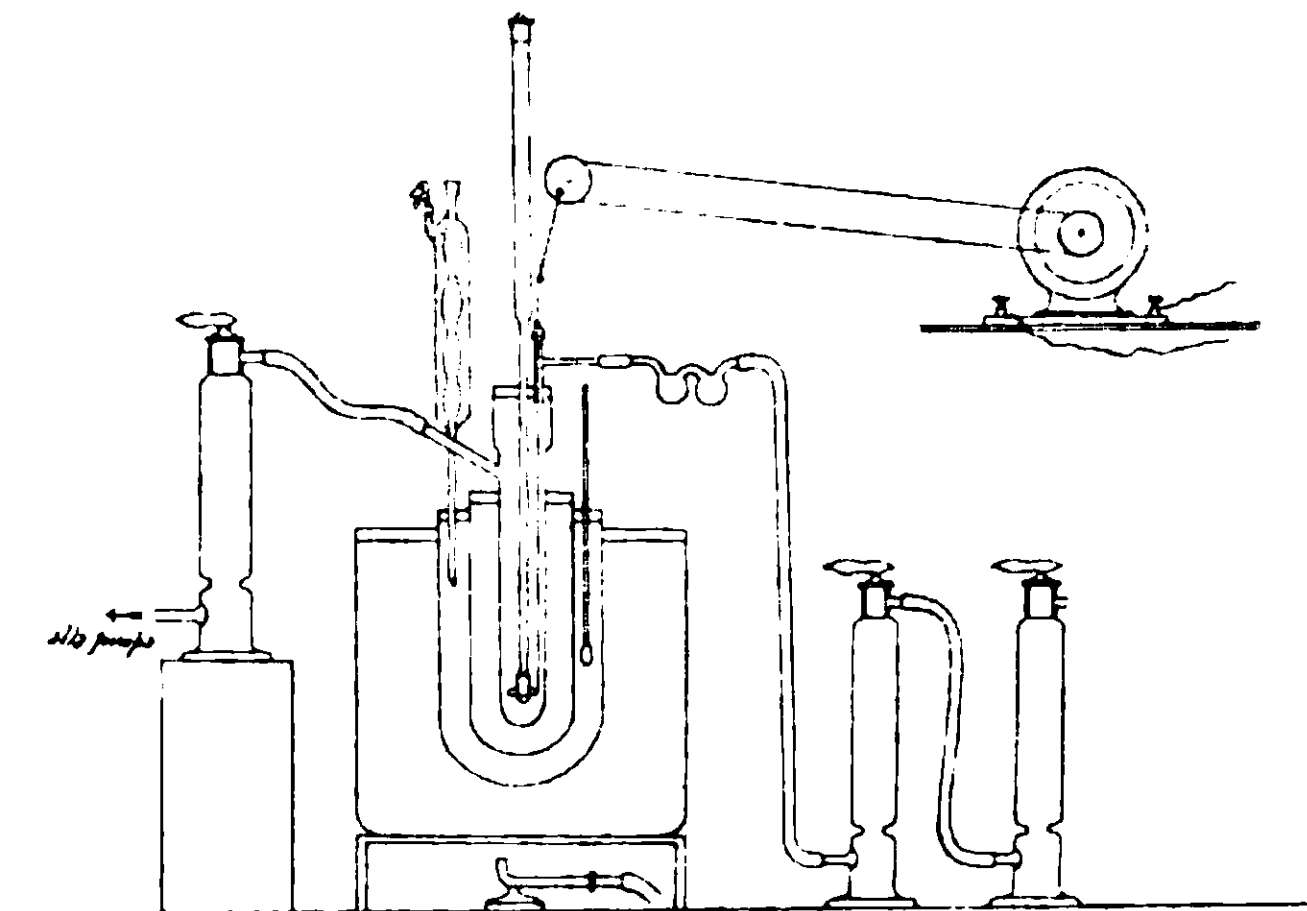



Fig. 1

Il recipiente che deve contenere il liquido da esaminare ha la forma di una comune provetta di Beckmann chiusa superiormente da un tappo a due fori. Per uno di questi passa il termometro; per l'altro un tubo a T, nel cui interno può scorrere un agitatore di platino ad anello. L'apertura superiore del tubo a T termina con una membrana elastica che, legata convenientemente al tubo e all'agitatore, lascia liberi i movimenti di va e vieni di questo [1]. L'energia è fornita da un motore elettrico, e vien trasmessa per mezzo di una puleggia munita di eccentrico adatto. Il tubo laterale della provetta di Beckmann, come pure quello orizzontale del tubo a T, sono uniti con congiunzioni di gomma, all'apparecchio essiccante che descriveremo in seguito.

La provetta si trova entro un'altra, poco più larga, di vetro, e questa a sua volta entro un manicotto pure di vetro, destinato a contenere i liquidi o le soluzioni che, scaldati all'ebullizione o lasciati congelare, debbono darci quell'ambiente a temperatura costante del

(1) M. Moulin, « Sur l'emploi des courbes de refroidissemnt pour la détermination du point cryoscopique d'une solution », Journal de Chimie physique (1910), pag. 321.

quale abbiamo bisogno. Il tappo del manicotto ha anch'esso due fori, uno per un termometro e l'altro per un refrigerante verticale, in cui quando è il caso, si condensa il vapore ricadendo nell'apparecchio. Il tutto è mantenuto sospeso, per mezzo di adatti sostegni (di cui abbiamo omesso il disegno), in un largo vaso, sempre di vetro, contenente acqua o miscugli refrigeranti, secondo che si voglia riscaldare il liquido del manicotto a bagno-maria (nella figura si vedono anche il treppiedi e la lampada) o farvi congelare la soluzione. L'apparecchio essiccante comprende due torri a cloruro di calcio, delle quali la prima è in comunicazione coll'aria esterna, e due bolle ad acido solforico, congiunte al ramo trasversale del tubo a T per cui passa l'agitatore. La tubulatura laterale della provetta di Beckmann è congiunta a sua volta, con l' interposizione di un'altra torre a cloruro di calcio, con un aspiratore ad acqua. In tal modo, sul liquido da esaminare circola, durante le esperienze, una atmosfera asciutta, e questa atmosfera resta invariata nel riposo. Avvertiamo che, nella figura, la provetta di Beckmann e quella che immediatamente la circonda sono disegnate, in proporzione al resto, assai più grandi.

Per il raffreddamento dello solfo abbiamo adoperato un dispositivo diverso.

Una provetta, discretamente larga e resistente, serve a contenere la sostanza, che vi si introduce solida e vien poi fusa in un bagno di acido solforico. Si immerge allora nel liquido fuso un termometro diviso in gradi, assicurato ad un tappo che chiude la provetta, e la provetta così preparata si colloca rapidamente nello spazio cilindrico centrale di un vaso di metallo a doppia parete, rivestito esternamente di feltro. Nell' intercapedine circola vapor d'acqua, fornito da un generatore posto in basso. Il vapor d'acqua, alla sua uscita dal vaso, si condensa in un refrigerante verticale ed è ricondotto nel generatore. Lo spazio centrale è riempito di olio. In tal modo si può far avvenire il raffreddamento del liquido in un ambiente che possiede una temperatura di circa 90°, senza che le oscillazioni di questa temperatura siano superiori ad un grado.

Le esperienze venivano eseguite in questo modo.

Si introduceva il corpo solido nella provetta di Beckmann, e si faceva fondere in un adatto bagno, applicando poi subito il termometro. Quando questo aveva raggiunto una temperatara più elevata

(in genere di 10 o 15 gradi) di quella del punto di fusione del corpo, si trasportava la provetta nel posto ad essa assegnato nell'apparecchio descritto (vedere la figura), ed ivi si lasciava raffreddare.

Per mezzo di liquidi adatti, come, ad esempio, etere etilico, fatti bollire nel manicotto, o soluzioni fattevi solidificare, si era intanto fornita all'apparecchio una adatta temperatura, e si badava che questa si mantenesse costante entro il grado. A seconda della velocità del raffreddamento che si voleva ottenere, si faceva in modo che la temperatnra dell'apparecchio fosse di 15°, di 10°, ed anche di un minor numero di gradi, inferiore a quella del punto di fusione del corpo esaminato. E' condizione essenziale che il dislivello di temperatura non sia troppo grande, altrimenti le esperienze non riescono bene, ed è più difficile che sieno concordanti da una volta all'altra, troppo grande essendo la velocità di raffreddamento: è bene fare in modo che le velocità di raffreddamento non sieno molto diverse fra loro per le varie sostanze. Quando era possibile, l'apparecchio si teneva a temperatura ambiente. Si eseguivano esperienze tenendo il liquido in quiete, agitandolo in prossimità del punto di fusione, od anche agitandolo in modo continuo, e allora si badava che l'agitazione fosse lenta e il più possibilmente regolare.

Per la determinazione delle temperature ci siamo serviti il più delle volte di un termometro di Beckmann (diviso in centesimi di grado), il quale veniva convenientemente regolato: ma in altri casi abbiamo adoperato un buon termometro diviso in decimi, e ciò quando abbiamo voluto osservare il raffreddamento della sostanza per un grande intervallo di temperatura. Questo era necessario di fare per i miscugli di cui in seguito parleremo, potendo in essi esistere due punti singolari: il punto di fusione originario della sostanza, e quello di congelamento della soluzione. Del termometro in decimi controllammo lo zero e il cento. Per lo solfo il termometro usato era diviso soltanto in gradi. Per la misura del tempo abbiamo adoperato un cronometro a tre arresti, col quadrante graduato in secondi e quinti di secondo.

Le letture sono state fatte in due modi.

In alcune esperienze abbiamo determinato i tempi necessari perchè la colonna di mercurio percorresse le successive divisioni della scala termometrica (decimi di grado, mezzi gradi, gradi, secondo i casi), e ciò solo per le divisioni alterne. Ecco il modo esatto di procedere.

Mentre il mercurio della colonna termometrica passa, supponiamo, per la divisione 2,4 della scala, si fa scattare la molla di arresto del contasecondi mettendo questo in moto. Appena il menisco di mercurio tocca la divisione 2,3, con un secondo scatto si arresta il contasecondi. Subito si legge e si annota il tempo trascorso. La velocità di raffreddamento, nelle nostre esperienze, è tale che una delle divisioni considerate non viene mai percorsa in meno di 9 secondi. Annotato il numero letto, si dà un terzo scatto al cronometro la cui lancetta ritorna allo zero. Ma intanto qualche po' di tempo è passato e, il raffreddamento del liquido continuando, il mercurio del termometro ha seguitato ad abbassarsi nel capillare. Cosicchè noi non abbiamo potuto esperimentalmente determinare in quanto tempo vien percorsa la divisione successiva a 2,3, ossia quella 2,3-2,2. Appena il menisco del mercurio passa per 2,2, si inizia una seconda lettura, e così via. Naturalmente, si sarebbero potute fare letture in modo continuo, operando con due cronometri, ed insieme, meglio ancora, facendosi le esperienze da due osservatori: ma ciò non ci fu possibile. In altre esperienze abbiamo seguito il metodo ordinario, quello in base al quale si costruiscono le curve di raffreddamento, e cioè le letture della temperatura sono state fatte di mezzo in mezzo minuto o di 15 in 15 secondi. Le esperienze del primo modo, che chiameremo, in seguito, metodo del Moreschini, o metodo differenziale, sono state fatte con tutte le sostanze della tabella I, ad eccezione degli acidi laurinico e miristico che hanno sopraffusione troppo piccola; quelle del secondo, soltanto con una parte.

Resultato delle nostre osservazioni è l'accertamento del rallentamento al punto di fusione per l'acido acetico, l'anetolo ed il timolo; l'esistenza (non sicura in modo assoluto, a causa della breve soprafffusione della sostanza) di questo rallentamento nell'acido palmitico; e il comportarsi presso a poco normale di tutte le altre sostanze studiate, nelle quali si osservano tuttavia qualche volta irregolarità di vario genere, assai spiccate per esempio nel salolo, ma troppo piccole perchè si possa escludere che non derivino da errori di esperienza. Nondimeno è innegabile che quasi sempre delle piccole variazioni si manifestano in vicinanza del punto di fusione. Soltanto esperienze di maggiore finezza potranno decidere se si tratta di variazioni accidentali o di vere deviazioni più piccole sì, ma della stessa natura delle altre.

I resultati delle nostre esperienze sono riportati nelle tabelle seguenti. Di esse, quelle dalla IV alla XIII inclusa si riferiscono a determinazioni eseguite col metodo del Moreschini; ed in esse, sotto l'indicazione « Tempo » son riportati i tempi necessari perchè la colonna termometrica percorra il tratto di temperatura contrassegnato. Le temperature sono espresse in gradi centigradi e decimi; i tempi in minuti secondi e decimi. Le tabelle dalla XIV alla XIX comprendono resultati di esperienze di raffreddamento fatte col metodo comune: sono delle ordinarie curve di raffreddamento. In esse il tempo è progressivo. Le temperature sono espresse in gradi e decimi (escluso il raffreddamento dello solfo, per il quale si hanno solo gradi); i tempi, in minuti primi e secondi.

Per il fenolo, l'acido formico e lo solfo abbiamo omesso i dati ottenuti con esperienze della maniera del Moreschini, perchè nulla di anormale esse presentano; si ripetono nelle curve differenziali quelle leggere anomalie che si riscontrano in quelle integrali. Ritorneremo presto sull'argomento riguardo allo zolfo.

Tabella IV.

Raffreddamento del Timolo

Punto di fusione 49°,4 — Punto di rallentamento 49°,4.

Temperatura	Tempo in minuti sec.	Temperatura	Tempo in minuti sec.	Temperatura	Tempo in min. sec.
52,4-52,3	9	50,6-50,5	11,4	48,8-48,7	14,4
52,3-52,2	9,1	50,5-50,4	11,5	48,7-48,6	14,6
52,2-52,1	9,2	50,4-50,3	11,6	48,6-48,5	14,8
52,1-52,0	9,4	50,3-50,2	11,8	48,5-48,4	14,9
52,0-51,9	9,6	50,2-50,1	12	48,4-48,3	15
51,9-51,8	9,8	50,1-50,0	12,1	48,3-48,2	15,2
51,8-51,7	10	50,0-49,9	12,2	48,2-48,1	15,4
51,7-51,6	10,1	49,9-49,8	12,3	48,1-48,0	15,6
51,6-51,5	16,2	49,8-49,7	12,4	48,0-47,9	15,8
51,5-51,4	10,3	49,7-49,6	12,5	47,9-47,8	15,9
51,4-51,3	10,4	49,6-49,5	12,6	47,8-47,7	1
51,3-51,2	10,5	49,5-49,4	12,7	47,7-47,6	16,2
51,2-51,1	10,9	49,4-49,3	13,8	47,6-47,5	16,4
51,1-51,0	10,8	49,3-49,2	13,9	47,5-47,4	16,7
51,0-50,9	11	49,2-49,1	14	47,4-47,3	17
50,9-50,8	11,1	49,1-49,0	14,1	47,3-47,2	17,3
50,8-50,7	11,2	49,0-48,9	14,2	47,2-47,1	17,6
50,7-50,6	11,3	48,9-48,8	14,3		

Tabella V.

Raffreddamento dell'Anetolo

Punto di fusione 21° — Punto di rallentamento 21°,1.

24,2-24,1	14	22,4-22,3	17,4	20,6-20,5	24
24,1-24,0	14,2	22,3-22,2	17,6	20,5-20,4	24,3
24,0-23,9	14,4	22,2-22,1	17,8	20,4-20,3	24,6
23,9-23,8	14,5	22,1-22,0	18,1	20,3-20,2	24,9
23,8-23,7	14,6	22,0-21,9	18,4	20,2-20,1	25,2
23,7-23,6	14,8	21,9-21,8	18,6	20,1-20,0	25,5
23,6-23,5	15	21,8-21,7	18,8	20,0-19,9	25,8
23,5-23,4	15,2	21,7-21,6	19,1	19,9-19,8	26,1
23,4-23,3	15,4	21,6-21,5	19,4	19,8-19,7	26,4
23,3-23,2	15,6	21,5-21,4	19,7	19,7-19,6	26,7
23,2-23,1	15,8	21,4-21,3	20	19,6-19,5	27
23,1-23,0	16	21,3-21,2	20,4	19,5-19,4	27,4
23,0-22,9	16,2	21,2-21,1	20,8	19,4-19,3	27,8
22,9-22,8	16,4	21,1-21,0	22,6	19,3-19,2	28,3
22,8-22,7	16,6	21,0-20,9	22,8	19,2-19,1	28,8
22,7-22,6	17,8	20,9-20,8	23,1	19,1-19,0	29,4
22,6-22,5	17	20,8-20,7	23,4	19,0-18,9	30
22,5-22,4	17,2	20,7-20,6	23,7		

TABELLA VI.

Raffreddamento dell'acido Acetico.

Punto di fusione 16°,5 — Punto di rallentamento 16,6.

Temperatura	Tempo in minuti sec.	Temperatura	Tempo in minuti sec.	Temperatura	Tempo in min. sec.
18,4-18,3	10 8	17,1-17,0	13.7	15,8-15,7	20.4
18,3-18,2	10 9	17 0-16,9	14	15.7-15 6	20,9
18,2-18,1	11	16,9-16,8	14.2	15,6-15,5	21,4
18,1-18,0	11,3	16,8-16,7	14.4	15,5-15,4	22
18 0-17,9	11,6	16,7-16,6	14.6	15.4-15,3	22,6
17,9-17,8	11,8	16 6-16,5	16 6	15,3-15 2	23
17,8-17,7	12	16,5-16,4	17.1	15.2-15.1	23,4
17,7-17,6	12,2	16 4-16 3	17,6	15,1-15,0	23,9
17,6-17,5	12,4	16,3-16.2	18 2	15.0-14 9	24,4
17.5-17,4	12,7	16,2-16 1	18.6	14,9-14,8	24,9
17,4-17,3	13	16.1-16,0	19,1	14,8-14 7	25,4
17,3-17,2	13,2	16.0-15.9	19,4	14,7-14.6	26
17,2-17,1	13.4	15,9-15,8	19.9	14,6-14,5	26,6

TABELLA VII.

Raffreddamento dell'acido Palmitico

Punto di fusione 62°,4 — Punto di rallentamento 62°,3.

64,7-64,6	11	63,4-63,3	13	62,1-62,0	18.2
64,6-64,5	11,1	63,3-63.3	13,2	62,0-61,9	18,3
64,5-64,4	11,2	63,2 63,1	13,4	61,9-61,8	18,4
64,4-64,3	11.3	63.1-63.0	13,6	61,8-61,7	18,5
64,3-64,2	11,4	63,0 62.9	13.8	61,7-61 6	18,6
64,2-64,1	11,5	62,9-62.8	14	61,6-61.5	18,7
64,1-64,0	11,6	62,8-62,7	14,3	61,5-61,4	18.8
64,0-63,9	11,8	62,7-62.6	14,6	61,4-61.3	19,2
63,9-63,8	12	62,6-62,5	15.1	61,3-61,2	19,6
63,8-63,7	12,2	62,5-62,4	15,6	61,2-61,1	20,3
63,7-63 6	12.4	62,4-62,3	16	61,1-61,0	21
63,7-63,5	12,6	62,3-62,2	18		
13,5-63,4	12.8	62.2-62,1	18,1		

Tabella VIII.

Raffreddamento dell'Apiolo

Punto di fusione 28°,9.

Temperatura	Tempo in minuti sec.	Temperatura	Tempo in minuti sec.	Temperatura	Tempo in min. sec.
32,0-31,9	12,2	30,3-30,2	13,9	28,6-28,5	15,8
31,9-31,8	12,3	30,2-30,1	14	28,5-28,4	15,9
31,8-31,7	12,4	30,1-30,0	14,1	28,4-28,3	16
31,7-31,6	12,5	30,0-29,9	14,2	28,3-28.2	16,1
31,6-31,5	12,6	29,9-29,8	14,3	28,2-28,1	16,2
31,5-31,4	12,7	29,8-29,7	14,4	28,1-28,8	16,4
31,4-31,3	12,8	29,7-29,6	14,5	28,0-22,9	16,6
31,3-31,2	12,9	29,6-29,5	14,6	27,9-27,8	16,7
31,2-31,1	13	29,5-29,4	14,8	27,8-27,7	16,8
31,1-31,0	13,1	29,4-29,3	15	27,7-27,6	16,9
31,0-30,9	13,2	29,3-29,2	15,1	27,6-27,5	17
30,9-30,8	13,3	29,2-29,1	15,2	27,5-27,4	17,2
30,8-30,7	13,4	29,1-29,0	15,3	27,4-27,3	17,4
30,7-30,6	13,5	29,0-28,9	15,4	27,3-27,2	17,6
30,6-30,5	13,6	28,9-28,8	15,5	27,2-27,1	17,8
30,5-30,4	13,7	28,8-28,7	15,6	27,1-27,0	17,9
30,4-30,3	13,8	28,7-28,6	15,7	27,0-26,9	18

Tabella IX.

Raffreddamento del Salolo

Punto di fusione 41°,1.

Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo
44,9-44,8	10	42,8-42,7	12,6	40.7-40,6	15,8
44,8-44,7	10,1	42,7-42,6	12 8	40,6-40 5	16,1
44,7-44,6	10,2	42,6-42,5	12,9	40.5-40,4	16,4
44,6-44,5	10,3	42,5-42,4	13	40,4-40.3	16,5
44,5-44,4	10,4	42,4-42,3	13,2	40 3-40 2	16.6
44,4-44,3	10,5	42,3-42,2	13 4	40 2-40.1	16,7
44,3-44,2	10,6	42,2-42,1	13 5	40 1-40.0	16.8
44,2-44,1	10,7	42,1-42,0	13,6	40,0 39,9	17,1
44,1-44,0	10,8	42,0-41,9	13 7	39,9-39 8	17 4
44,0-43,9	10,9	41,9-41,8	13.8	39 8 39,7	17 7
43,9-43,8	11	41,8-41,7	13 9	39 7 39,6	18
43,8-43,7	11,1	41,7-41,6	14	39,6-39 5	18,3
43,7-43,6	11,2	41,6-41,5	14 2	39 5-39 4	18.6
43,6-43,5	11,3	41,5-41,4	14,4	39,4-39,3	18,9
43,5-43,4	11,4	41,4-41,3	14,5	39,3-39,2	19 2
43,4-43,3	11,6	41,3-41,2	14,6	39,2 39.1	19.5
43,3-43,2	11,8	41,2-41,1	14,7	39.1-39,0	19,8
43,2-43,1	11,9	41,1-41,0	14,8	39,0-38.9	20
43,1-43,0	12	41 0-40.9	15,1	38,9 38,8	20,2
43,0-42,9	12,2	40.9-40,8	15.4		
42,9-42,8	12,4	40,8-40,7	15,6		

Tabella X.
Raffreddamento dell'alcool Cinnamico
Punto di fusione 30° 7.

Temperatura	Tempo in minuti sec.	Temperatura	Tempo in minuti sec.	Temperatura	Tempo in min. sec.
33,7-33 6	18	31,8-31,7	20,3	29 9-29,8	23
33,6-33,5	18,2	31,7-31,6	20,4	29,8-29,7	23,1
33 5-33,4	18,4	31,6-31 5	20,5	29,7-29 6	23,2
33,4-33,3	18,5	31,5-31,4	20,6	29,6-29,5	23,4
33,3-33,2	18,6	31,4-31,3	20,8	29,5-29 4	23,6
33,2-33,1	18,7	31,3-31,2	21	29,4-29,3	23,7
33,1-33,0	18,8	31,2-31,1	21 2	29,3-29,2	23,8
33,0-32,9	18,9	31 1-31,0	21,4	29,2-29,1	24
32,9-32,8	19	31,0-30,9	21,5	29,1-29,0	24,2
32,8-32,7	19 1	30,9-30,8	21,6	29,0-28,9	24 4
32,7-32 6	19,2	30,8-30 7	21,7	28 9-28 8	24,6
32 6-32,5	19,3	30,7-30,6	21,8	28,8-28,7	24,8
32,5-32 4	19,4	30 6-30,5	21,9	28,7-28,6	25
32,4-32,3	19,5	30,5-30,4	22	28,6-28,5	25,2
32,3-32,2	19,6	30,4-30,3	22,2	18,5-28 4	25,4
32,2-32,1	19,8	30,3-30,2	22 4	28,4-28,3	25,6
32,1-32,0	30	30,2-30,1	22,5	28,3-28,2	25,8
32,0-31,9	20,1	30,1-30,0	22,6	28,2-28,1	26
31,9-31,8	20,2	30,0-29,9	22 8	28 1-28,0	26,2

Tabella XI.
Raffreddamento dell'Acqua
Punto di fusione 0°.

2,5-2,4	12,6	0,9 0,8	11,6	$\bar{0}$,7-$\bar{0}$,8	18,6
2,4-2 3	12,7	0 8-0 7	14,8	$\bar{0}$ 8-$\bar{0}$ 9	18,9
2,3-2,2	12,8	0,7-0,6	15	$\bar{0}$ 9-$\bar{1}$,0	19,2
2,2-2,1	12,9	0,6-0,5	15,2	$\bar{1}$,0-$\bar{1}$ 1	19,5
2 1-2 0	13	0,5-0,1	15,4	$\bar{1}$,1-$\bar{1}$ 2	19,8
2 0-1,9	13,1	0,4-0,3	15,6	$\bar{1}$,2-$\bar{1}$,3	20,2
1,9-1,8	13,2	0,3-0,2	15,8	$\bar{1}$,3-$\bar{1}$ 4	20,6
1 8-1,7	13,3	0,2-0,1	16,1	$\bar{1}$,4-$\bar{1}$ 5	20,9
1,7-1 6	13,4	0,1-0,0	16,4	$\bar{1}$ 5-$\bar{1}$,6	21,2
1,6-1,5	13,5	0,0-$\bar{0}$,1	16,6	$\bar{1}$,6-$\bar{1}$,7	21,6
1,5-1,1	13,6	$\bar{0}$,1-$\bar{0}$,2	16,8	$\bar{1}$,7-$\bar{1}$,8	22
1,1-1,3	13,7	$\bar{0}$,2-$\bar{0}$,3	17,2	$\bar{1}$,8-$\bar{1}$,9	22,5
1,3-1,2	13,8	$\bar{0}$,3-$\bar{0}$,4	17,6	$\bar{1}$,9 $\bar{2}$ 0	23
1,2-1,1	11	$\bar{0}$,4-$\bar{0}$,5	17,8	$\bar{2}$,0-$\bar{2}$ 1	23,5
1,1-1,0	11,2	$\bar{0}$,5-$\bar{0}$,6	18	$\bar{2}$,1-$\bar{2}$ 2	24

Tabella XII.

Raffreddamento del Tiosolfato sodico

Punto di fusione 45°.1.

Temperatura	Tempo in minuti sec.	Temperatura	Tempo in minuti sec.	Temperatura	Tempo in min. sec.
47,0-46,9	22,4	45,9-45,8	24,65	44,8-14,7	29
46,9-46,8	22,5	45,8-45,7	24,9	44,7-44,6	29,5
46.8-46,7	22,6	45,7-45,6	25,15	44,6-44,5	30
46,7-46 6	22,8	45,6-45,5	25,4	44,5-14,4	30,9
46,6-46,5	23	45,5-45,4	25,8	44,4-44,3	31,2
46 5-46,4	23,2	45,4-45,3	26,2	44,3-44,2	31,6
46,4-46,3	23,4	55,3-45,2	26 5	44,2-44 1	32
46,3-46,2	23,6	45,2-45,1	26,8	44,1-44 0	32,5
46,2-46,1	23,8	45,1-45,0	27 4	44,0-43,9	33
46,1-46,0	24,1	45,0-44,9	28	43,9-43,8	33,5
46,0-45,9	24,4	44,9-44,8	28,5	43,8-43,7	34

Tabella XIII,

Raffreddamento dell' Acetato sodico

Punto di fusione 58°,2.

61 1-61,0	10	59,4-59,3	14,8	57,7-57 6	19,2
61,0-60,9	10,3	59,3-59,2	15	57,6-57,5	19,5
60,9-60,8	16,6	59,2-59,1	15,3	57,5-57,4	19,8
60,8-60,7	10,9	59,1-59,0	15,6	57,4-57,3	20,1
60,7-60,6	11,2	59,0-58 9	15,8	57,3-57,2	20,4
60,6-60,5	11,5	58,9-58,8	16	57,2-57,1	20,7
60,5-60,4	11,8	58,8-58,7	16,3	57,1-57,0	21
60,4-60,3	12,1	58,7-58,6	16,6	57,0-56,9	21,3
60,3-60 2	12,4	58,6-58,5	16 9	56,9-56,8	21,6
60,2-60,1	12,6	58,5-58,4	17,2	56 8-56,7	21,9
60,1-60 0	12,8	58,4-58,3	17,4	56,7-56,6	22,2
60,0-59,9	13,1	58,3-58,2	17,6	56,6 56,5	22,6
59,9-59,8	13,4	58,2-58,1	19,9	56,5-56,4	23
59,8-59,7	13,7	58,1-58,0	18,2	56,4-56,3	23 3
59,7-59,6	14	58,0-57,9	18,5	56,3-56,2	23,6
59,6-59,5	14,3	57,9-57,8	18,8	56,2 56,1	24,3
59,5-59,4	14,6	57,8-57,7	19	56,1-56,0	25

TABELLA XIV.

Raffreddamento del fenolo

Punto di fusione 38°.

Tempo iu miuuti	Temperatura	Tempo in minuti	Temperatura	Tempo in miuuti	Temperat.
0	47,6	4	41	8	36
0,30	46,4	4,30	40,2	8,30	35,5
1	45,6	5	39,5	9	35,1
1,30	44,8	5,30	39	9,30	34,8
2	44	6	38,5	10	34,4
2,30	43,2	6,30	38	10,30	34
3	42,4	7	27,4		
3,30	41,6	7,30	36,6		

TABELLA XV.

Raffreddamento del benzolo

Punto di fusione 5°,3.

0	36	9	10,7	18	4
0,30	32 8	9,30	10,15	18,30	3,8
1	30 2	10	9,6	19	3,6
1,30	27,9	10.30	9.05	19.30	3,4
2	26	11	8,5	20	3,25
2,30	24,2	11.30	8,05	20,30	3,4
3	22,6	12	7,6	21	2,95
3,30	21	12 30	7,2	21.30	2,8
4	19,7	13	6,8	22	2,7
4,30	18,5	13,30	6,45	22,30	2,6
5	17,3	14	6,1	23	2,5
5,30	16,25	14,30	5.8	23,30	2,4
6	15,3	15	5,5	24	2,3
6,30	14,4	15,30	5,2	24.30	2,2
7	13 55	16	4,95	25	2.1
7,30	12,8	16,30	4 7	25,30	2
8	12.1	17	4,45		
8,30	11,35	17 30	4,25		

Tabella XVI.

Raffreddamento dell'acido formico

Punto di fusione 7°,5.

Tempo in minuti	Temperatura	Tempo in minuti	Temperatura	Tempo in minuti	Temperat.
0	26.1	10	11,8	20	5,8
0,30	25	10,30	11.4	20,30	5,6
1	23,9	11	11	21	5,4
1,30	22.9	11,30	10 6	21,30	5,2
2	21,9	12	10,2	22	5,05
2,30	21	12.30	9,85	22,30	4,9
3	20,15	13	9,5	23	4,75
3,30	19,5	13,30	9,2	23,30	4,6
4	18.6	14	8,85	24	4,4
4.30	17,9	14,30	8,55	24,30	4,25
5	17,2	15	8 25	25	4,1
5,30	16.55	15.30	7,95	25,30	4
6	15,95	16	7,7	26	3,85
6,30	15 35	16,30	7,45	26,30	3,75
7	14,75	17	7.15	27	3,6
7 30	14 25	17,30	6 95	27,30	3.5
8	13,7	18	6,7	28	3.4
8 30	13,2	18,30	6,45	28,30	3,3
9	12,7	19	6 25	29	3.2
9,30	12,25	19,30	6	29,30	3,1

Tabella XVII.

Raffreddamento dell'acido miristico

Punto di fusione 52°,5.

0	62,8	11,30	51,75	23	49
0.30	62,2	12	51,6	23,30	48,7
1	61,5	12 30	51,45	24	48 4
1,30	60,85	13	51,3	24,30	48
2	60,15	13,30	51,15	25	47 6
2,30	59,55	14	51,1	25,30	47 2
3	58.8	14,30	50,95	26	46,7
3,30	58.2	15	50,85	26,30	46.2
4	57,5	15,30	50,8	27	45.65
4,30	56,9	16	50,75	27,30	45,1
5	56,25	16,30	50 7	28	44 5
5 30	55,65	17	50 65	28 30	43,9
6	55 1	17,30	50,6	29	43.35
6,30	54 55	18	50,55	29,30	42.75
7	54.1	18,30	50.5	30	42 1
7,30	53.8	19	50,35	30,30	41,55
8	53 4	19,30	50,2	31	40,9
8,30	53,1	20	50.1	31.30	40,4
9	52 8	20,30	50	32	39,8
9,30	52.6	21	49.85	32,30	39,35
10	52.3	21,30	49,7	33	38,8
10,30	52.1	22	49,5		
11	51,9	22.30	49.3		

TABELLA XVIII.

Raffreddamento dell'acido Laurinico.

Punto di fusione 43°,5.

Tempo in minuti	Temperatura	Tempo in minuti	Temperatura	Tempo in minuti	Temper.
0	57,7	11	43.3	22	42.05
0.30	55 8	11,30	43.3	22.30	41,9
1	53 9	12	43.3	23	41.65
1.30	52 3	12,30	43,3	23.30	41,4
2	50,7	13	43,3	24	41,1
2 30	49 4	13,30	43,25	24,30	40.6
3	48 1	14	43,2	25	40,2
3.30	47	14.30	43.15	25,30	39,65
4	46	15	43,1	26	39
4.30	45.3	15 30	43 1	26.30	38 2
5	44.7	16	43 1	27	37.4
5,30	44 3	16.30	43.1	27,30	36.45
6	44	17	43 05	28	35.5
6,30	44.8	17,30	43	28,30	34.55
7	43 7	18	42 9	29	33.7
7,30	43,6	18.30	42.8	29,30	32,6
8	43 5	19	42 75	30	32.15
8 30	43 4	19.30	42.7	30,30	31.5
9	43.35	20	42 6	31	30.8
9,30	43 3	20.30	42,5	31,30	30.15
10	43 3	21	42 35	32	29.55
10.30	43 3	21,30	42.2	32.30	29

TABELLA XIX.

Raffreddamento del Solfo

Punto di fusione 109°,5.

Tempo in minuti	Temperatura	Tempo in minuti	Temperatura	Tempo in minuti	Temper.
0	119	1.15	108 +	2 30	104
0,i5	115	1.30	107,5	2,45	103 +
0,30	112,5	1,45	106 5+	3	102,5
0.45	110,4	2	106	3,15	102–
1	109 –	2,15	105		

Le curve relative alle tabelle antecedenti sono quelle della tavola I (figure 1, 2, 3, 4); della tavola II (figure 1, 2, 3, 4, 5, 6) e tutte quelle della tavola III [1]. Quanto al sistema grafico dei diagrammi che si riferiscono alle osservazioni eseguite al modo del Moreschini (tutte le curve sopra specificate delle tavole I e II), avvertiamo che, non essendo stato possibile con tal metodo, date le condizioni delle nostre esperienze, come abbiamo già detto, leggere il tempo altro che per divisioni alterne (gradi o decimi) della scala termometrica, per rendere continue le curve abbiamo interpolato i valori del tempo relativi alle divisioni non considerate (nelle tabelle appaiono anche questi valori) calcolandoli dalla media dei due vicini. Nel caso del rallentamento, per la divisione prossima a quella in cui si manifesta l'anomalia, il valore del tempo è estrapolato basandosi su quello della divisione precedente.

Sulle ordinate poi abbiamo riportato non il tempo effettivamente trascorso, ma le differenze dei tempi successivi impiegati a percorrere una divisione dal tempo impiegato a percorrere la divisione iniziale.

Si voglia, ad esempio, sapere quanto tempo impiega l'anetolo per raffreddarsi da 21°,5 a 21°,4, nelle nostre condizioni di esperienza, guardando soltanto la curva fig. 3 della tavola I. Alla temperatura 21°,4 (ascisse) corrisponde sulle ordinate il valore del tempo 5,7. Le frazioni di secondo si trasformano, da quinti, in decimi. Ma questo valore è la differenza fra il tempo impiegato a percorrere il tratto di temperatura 21°,5-21°,4 e il tempo impiegato a percorrere la divisione iniziale. Questo, nel nostro caso, è 14. Quindi l'anetolo, per raffreddarsi da 21°,5 a 21°,4, impiega $14 + 5,7 = 19,7$ secondi.

Sempre riferendoci alla medesima curva, si desideri calcolare quanto tempo occorre perchè la temperatura si abbassi da 20°,0 a 19°,0. A 19°,9 corrisponde il tempo 11,8; a 19°,8 corrisponde 12,1, e così via, di decimo in decimo di grado, 12,4, 12,7, 13, 13,4, 13,8, 14,3, 14,8, finchè alla temperatura di 19° corrisponde il tempo 15,4. Ora, siccome i valori del tempo riportati sono, come si è detto, le differenze fra i tempi effettivamente occorrenti a percorrere le successive divisioni e il tempo iniziale (14), e le divisioni del tratto do-

[1] Per queste ultime il modo di costruzione è quello comune delle curve di raffreddamento.

mandato sono 10, il tempo che è passato realmente perchè l'anetolo, che si trovava alla temperatura di 20°, assuma quella di 19°, è 14 × 10 + 11,8 + 12,1 + 12,4 + 12,7 + 13 + 13,4 + 13,8 + 14,3 + + 14,8 + 15,4 = 273,7 secondi.

Cosicchè, se chiamiamo A questo tempo (che corrisponde al valore dato sui diagrammi ad O, punto di origine degli assi), l'ordinata corrispondente a una data ascissa t_1 (= temperatura), ossia il tempo realmente impiegato dalla colonna termometrica per discendere dalla temperatura iniziale t a t_1, è dato dal prodotto di t-t_1 per A, aumentato della somma delle $t-t_1$ differenze $d\tau$ comprese fra t e t_1. Cioè, chiamando T il tempo si ha:

$$T = A\ (t-t_1) + \sum^{t_1} d\tau.$$

E il tempo impiegato a percorrere un tratto qualunqne t_1-t_2 è dato da:

$$T = A\ (t_1-t_2) + \sum_{t_1}^{t_2} d\tau.$$

Nella seguente tabella riportiamo per l'anetolo, in modo succersivo e progressivo, il tempo impiegato per passare dalla temperatura iniziale di 24°,2 a quella finale di 18°,9 gradi.

TABELLA XX.
Raffreddamento dell' Anetolo
Punto di fusione 21°.

Temperatura	Tempo in minuti sec.	Temperatura	Tempo in minuti sec.	Temperatura	Tempo in min. sec.
24,2-24,1	14	22,4-22,3	297,1	20,6-20,5	665,4
24,1-24,0	28,2	22,3-22,2	314,7	20,5 20,4	689,7
24,0-23,9	42,6	22,2-22,1	332,5	20,4-20,3	714,3
23,9-23,8	57,1	22,1 22,0	350,6	20,3-20,2	739,2
23,8-23,7	71,7	22,0-21,9	369,0	20,2 20,1	764,4
23,7-23,6	86,5	21,9-21,8	387,6	20,1-20,0	789,9
23,6-23,5	101,5	21,8-21,7	406,4	20,0-19,9	815,7
28,5-23,4	116,7	21,7-21,6	425,5	19,9-19,8	841,8
23,4-23,3	132,1	21,6 21,5	444,9	19,8-19,7	868,2
23,3-23,2	147,7	21,5-21,4	464,6	19,7-19,6	894,9
23,2-23,1	163,5	21,4-21,3	484,6	19,6-19,5	921,9
23,1-23,0	179,5	21,3-21,2	505,0	19,5-19,4	949,3
23,0 22,9	195,7	21,2-21,1	525,8	19,4-19,3	477.1
22,9 22,8	212,1	21,1-21,0	548,4	19,3-19,2	1005,4
22,8-22,7	228,7	21,0 20,9	571,2	19,2-19,1	1034,2
22,7-22,6	245,7	20,9-20,8	594,3	19,1-19,0	1063,6
22,6-22,5	262,5	20,8-20,7	617,7	19,0-18,9	1093,6
22,5-22,4	179,7	20,7-20,6	641,4		

Questo modo di rappresentazione grafica è stato adottato per rendere più evidente l'anomalia che si manifesta, nei casi sopra detti, al punto di fusione. L'anomalia infatti non si vedrebbe quasi affatto, come già fu accennato, se sulle ordinate si riportassero i tempi effettivamente trascorsi, dato il grande spazio che questi verrebbero ad occupare, anche se si rappresentasse un minuto secondo con un millimetro, il che, per l'esattezza delle curve, è il meno che si possa fare. In altri termini, una differenza di un piccolo numero di secondi nell'intervallo di temperatura anomalo, in confronto al lasso di tempo in proporzione grandissimo, che realmente trascorre, non è apprezzabile. Nè l'anomalia si vede meglio, calcolando, in base ai risultati sperimentali, i corrispondenti valori della temperarura e disegnando i relativi diagrammi, perchè cade nei centesimi di grado.

In relazione a quanto abbiamo esposto, dobbiamo mettere in evidenza che se ci fossimo limitati a tracciare le curve di raffreddamento dei liquidi sovraffusi nel solito modo, non sarebbe apparsa la singolarità del « fenomeno Moreschini ». È il Moreschini stesso che, prendendo come base delle sue osservazioni il tempo impiegato nel raffreddamento perchè un certo intervallo di temperatura fosse percorso, ci mise sulla strada per costruire le curve di raffreddamento col metodo da noi adottato, col quale le singolarità vengono messe perfettamente in evidenza. Per metter ciò in chiaro, abbiamo costruito la curva ordinaria di raffreddamento dell'anetolo in base ai valori che sono riferiti nella seguente tabella: la curva corrispondente è la 3 della tavola IV, che, salvo una piccola, quasi inavvertibile differenza di inclinazione apparisce perfettamente normale.

Tabella XXI.

Raffreddamento dell' Anetolo

Punto di fusione 21°.

Tempo		Temperatura	Tempo		Temper.
in minuti secondi	in minuti primi		in minuti secondi	in minuti primi	
0	0	24,200	540	9	21,035
30	0,30	23,985	570	9 30	20,910
60	1	23.780	600	10	20.775
90	1,30	23,575	630	10,30	20.650
120	2	23,375	660	11	20,525
150	2.30	23 185	690	11,30	20,400
180	3	23,000	720	12	20,280
210	3,30	22.815	750	12,30	20,160
240	4	22,635	780	13	20,040
270	4,30	22,460	810	13,30	19,920
300	5	22,285	840	14	19,805
330	5,30	22.115	870	14,30	19,690
360	6	21,950	900	15	19,580
390	6,30	21,790	930	15.30	19,470
420	7	21,630	960	16	19,360
450	7.30	21 475	990	16,30	19,255
480	8	21 325	1020	17	19,150
510	8,30	21,189	1050	17,30	19,045
			1080	18	18,945

D'altra parte, quando realmente singolarità non ci sono, anche costruendo le curve di raffreddamento col metodo suggerito dalle osservazioni del Moreschini, esse possono apparire perfettamente regolari: in prova di ciò, valendoci dei dati riferiti nella seguente tabella, abbiamo costruito per il benzolo la curva corrispondente che è la 7 della tavola II. La curva non differisce essenzialmente dalla *a* della fig. 1. nella tavola III, che è la ordinaria di raffreddamento; salvo che è un pò più irregolare: è però innegabile che in ambedue qualche leggera oscillazione si manifesta nelle vicinanze del punto di fusione.

TABELLA XXII.

Raffreddamento del benzolo

Punto di fusione 5°,3

Temperatura	Tempo in minuti sec.	Temperatura	Tempo in minuti sec.
11,0-10,5	7	7,5-7,0	17,7
10,5-10,0	7,9	7,0-6,5	19,5
10,0-9,5	9,8	6,5-6,0	22,8
9,5-9,0	11,2	6,0-5,5	26,1
9,0-8,5	12,6	5,5-5,0	29,4
8,5-8,0	14,3	5,0-4,5	32,8
8,0-7,5	16	4,5-4,0	36,1

Volemmo anche vedere se i composti presentanti il rallentamento al punto di fusione offrivano qualche particolarità nel raffreddamento quando tenevano disciolta un'altra sostanza. Preparammo soluzioni di benzolo in anetolo ed in timolo, e di acqua in acido acetico, tutte al 2,5 %. Il punto di congelamento dei solventi si abbassa così di un numero di gradi che si può anche calcolare dalla costante di abbassamento molecolare.

Le nostre osservazioni ci hanno dato i risultati riuniti qui sotto:

TABELLA XXIII.

SOLUZIONE	Abbassamento molecolare	Punto di fusione del solvente puro	Punto di congelamento della soluz. (calcolato)	Punto di congelamento della soluz. (osservato)
Ac. acetico e acqua.	39 (1)	16°,5	11°,1	11°,0
Anetolo e benzolo .	83 (2)	21°	18°,3	18°,0 (4)
Timolo e benzolo .	83 (3)	49°,4	46°,7	45°,8

(1) W. Nernst, Theoretische Chemie, ed. 1909, pag. 152.

(2) E. Paternò e R. Nasini. Sulla determinazione del peso molecolare ecc. in Gazz. chim. 19, (1889), pag. 195. In questa Memoria viene messo in evidenza il singolare comportamento dell'anetolo e la difficoltà che esso presenta come solvente crioscopico. Secondo i dati riportati da W. Nernst l'abbassamento molecolare dell'anetolo è 62.

(3) W. Nernst, loco citato.

(4) Valore un po' incerto, a causa della lenta cristallizzazione dell'anetolo.

Per le esperienze di raffreddamento portavamo, al solito, la sostanza ad una temperatura assai più alta di quella del suo punto di fusione, e la lasciavamo poi raffreddare nell'apparecchio in precedenza descritto, usando il bagno conveniente. Per misurare la temperatura, ci servì il termometro a scala centigrada diviso in decimi di grado. Non adoperammo il termometro di Beckmann perchè era nostra intenzione operare in uno spazio di temperatura piuttosto vasto, affine di poter cogliere in una unica esperienza le particolarità che potevano prodursi al punto di fusione del solvente puro e a quello più basso del congelamento della soluzione.

In alcune esperienze leggemmo le temperature ogni trenta secondi; in altre determinammo i tempi impiegati successivamente dalla colonna di mercurio a discendere le divisioni della scala termometrica, secondo il metodo del Moreschini.

Il raffreddamento avviene in modo assai regolare in vicinanza al punto di fusione del solvente, ma si nota una discontinuità intorno a quello abbassato per la presenza del corpo disciolto, pur non osservandosi formazione di cristalli. Chè anzi quasi sempre la cristallizzazione doveva, anche a temperature assai più basse, venir provocata, quando si voleva determinare il punto di congelamento.

Riportiamo qui sotto, per ognuna delle tre soluzioni studiate, i risultati delle esperienze eseguite col metodo del Moseschini (tabelle da XXIV a XXVI) e quelli delle osservazioni fatte col metodo comune (tabelle da XXVII a XXIX). Le curve relative si trovano nelle tavole I e IV. In quelle che si riferiscono alle esperienze del secondo genere (figg. 1 e 2 della tavola IV), l'anomalia non appare in modo certo; in quelle del genere del Moreschini [1] (figg. 5, 6, 7 della tavola I), essa è assai ben visibile.

Esperienze di raffreddamento eseguite con timolo contenente circa il 10 % di benzolo dettero risultati normali; cosicchè l'anomalia del rallentamento sparirebbe o si affievolirebbe molto per una forte percentuale del corpo estraneo.

[1] Per il metodo grafico vale quanto abbiamo detto precedentemente. Così pure per i numeri segnati nelle tabelle.

TABELLA XXIV.

Raffreddamento dell'acido acetico + acqua (2,5 H_2O %)

Punto di fusione 11° — Punto di rallentamento 12°.

Temperatura	Tempo in minuti secondi	Temperatura	Tempo in minuti secondi	Temperatura	Tempo in minuti secondi
18,5-18,0	18	15,0-14,5	22	11,5-11,0	31,4
18,0-17,5	18,4	14,5 14,0	23,2	11,0-10,5	32,2
17,5-17,0	18,8	14,0-13,5	24,4	10,5-10,0	33,6
17,0-16,5	19,2	13,5-13,0	25,7	10,0 9,5	35
16,5-16,0	19,6	13,0-12,5	27	9,5 9,0	36,2
16,0-15,5	20	12,5-12,0	28,4	9,0-8,5	37,4
15,5-15,0	21	12,0-11,5	30,6		

TABELLA XXV.

Raffreddamento dell'anetolo + benzolo (2,5 C_6H_6 %)

Punto di fusione 18° — Punto di rallentamento 18°.

26-25	23	22-21	29,4	18-17	37,2
25 24	24,6	21-20	30,7	17-16	40,2
24-23	26,2	20-19	32	16-15	43,2
23-22	27,8	19-18	33,6		

TABELLA XXVI.

Raffreddamento del timolo + benzolo (2,5 C_6H_6 %)

Punto di fusione 45°,8 — Punto di rallentamento 46°.

57,0-56,5	11	51,0-50,5	13,2	45,0-44,5	17,8
56,5-56,0	11,3	50,5-50,0	13,4	44,5-44,0	18,2
56,0-55,5	11,6	50,0-49.5	13,6	44,0 43,5	18,6
55,0-54,5	11,7	49.5-49,0	14	43,5-43,0	18,9
54,5-54,0	11,8	49,0-48,5	14,4	43,0-42,5	19 2
54,0-53,5	12	48,5-48,0	14,8	42,5 42 0	19,6
53,5-53,0	12,2	48,0-47 5	15,2	42,0 41,5	20
53,0-52,5	12,3	47,5-47,0	15,6	41,5 41,0	20 3
52,5-52,0	12,4	47,0-46,5	16	41,0-40,5	20.6
52,0-51,5	12,6	46,5-46,0	16,4	40,5-40,0	20,8
51,5-51,0	12,8	46,0-45,5	17,4	40,0-39,5	21
51,5-51,0	13	45,5-45,0	17,6		

TABELLA XXVII.

Raffreddamento dell'acido acetico + acqua (2,5 H_2O %)

Punto di fusione 11°.

Tempo in minuti	Temperatura	Tempo in minuti	Temperatura	Tempo in minuti	Temperat.
0	32	5	18,4	0	11,7
0,30	29,9	5,30	17,5	10,30	11,2
1	28,1	6	16,7	11	10,7
1,30	26,5	6,30	15,9	11,30	10,3
2	25	7	15,2	12	9,8
2,30	23,7	7,30	14,6	12,30	9.5
3	22,5	8	13,9	13	9,
3,30	21,3	8,30	13,3	13,30	8,7
4	20,3	9	12,7	14	8,4
4,30	19,3	9,30	12,2	14,30	8,

TABELLA XXVIII.

Raffreddamento dell'anetolo + benzolo (2,5 C_6H_6 %)

Punto di fusione 18°.

0	43	11	27,1	22	20,1
0,30	41,9	11,30	26,6	22.30	19.9
1	40.9	12	26,2	23	19,7
1,30	39,9	12,30	25,8	23,30	19,5
2	39	13	25,4	24	19.3
2,30	38,1	13,30	25	24,30	19,1
3	37.2	14	24,6	25	18,9
3,30	36,3	14.30	24.3	25,30	18,7
4	35,5	15	23,9	26	18,5
4,30	34,7	15,30	23,6	26,30	18,3
5	34	16	23,3	27	18,2
5,30	33,3	16,30	23	27,30	18
6	32,6	17	22,7	28	17.85
6,30	31,9	17,30	22,4	28 30	17,7
7	31,3	18	22,1	29	17,55
7,30	30,7	18,30	21,8	29,30	17,4
8	30,1	19	21,5	30	17,3
8,30	29,5	19,30	21,3	30,30	17,2
9	29	20	21	31	17,05
9,30	28,5	20,30	20.7	31,30	16,9
10	28	21	20.5	32	16,8
10,30	27,6	21,30	20,3		

Tabella XXIX.

Raffreddamento del timolo + benzolo (2,5 C_6H_6 %)

Punto di fusione 45°,8

Tempo in minuti	Temperatura	Tempo in minuti	Temperatura	Tempo in minuti	Tempera
0	56,05	9,30	50,85	19	46,5
0,30	55,75	10	50,6	19,30	46,3
1	55,5	10,30	50,35	20	46,1
1,30	55,2	11	50,1	20,30	45,9
2	54,9	11,30	49,85	21	45,7
2,30	54,6	12	49,65	21,30	45,5
3	54,3	12,30	49,4	22	45,3
3,30	54	13	49,15	22,30	45,1
4	53,75	13,30	48,9	23	44,9
4,30	53,5	14	48,7	23,30	44,7
5	52,2	14,30	48,5	24	44,5
5,30	52,9	15	48,25	24,30	44,3
6	52,65	15,30	48	25	44,1
6,30	52,4	16	47,8	25,30	43,9
7	52,15	16,30	47,6	26	43,75
7,30	51,85	17	47,35	26,30	42,55
8	51,6	17,30	47,1	27	43,4
8,30	51,3	18	46,95	27,30	43,2
9	51,05	18,30	46,7	28	43

Eseguimmo inoltre, per l'anetolo, esperienze di riscaldamento. La sostanza veniva, come sempre, prima fusa; poi lasciata raffreddare di qualche grado al di sotto del punto di fusione, badando a che mantenesse in modo perfetto lo stato liquido. Quindi si riscaldava lentamente, notando i tempi di ascesa della colonna termometrica. Facemmo le letture al modo del Moreschini. Osservammo un punto di accelerazione coincidente, o quasi, con quello di rallentamento alla temperatura di fusione. I resultati sono riuniti nella tabella seguente (XXX), e la curva relativa si trova nella tavola II.

TABELLA XXX.

Riscaldamento dell'anetolo

Punto di fusione 21° — Punto di accelerazione 21°,1.

Temperatura	Tempo in minuti secondi	Temperatura	Tempo in minuti secondi	Temperatura	Tempo in minuti secondi
20,0-20,1	32	21,1-21,2	24,4	22,2-22,3	22
20,1-20,2	31,5	21,2-21,3	24,2	22,3-22,4	21,8
20,2-20,3	31	21,3-21,4	24,1	22,4-22,5	21,6
20,3-20,4	30,5	21,4-21,5	24	22,5-22,6	21,3
20,4-20,5	30	21,5-21,6	23,8	22,6-22,7	21
20,5-20,6	29,6	21,6-21,7	23,6	22,7-22,8	20,7
20,6-20,7	29,2	21,7-21,8	23,4	22,8-22,9	20,4
20,7-20,8	28,6	21,8-21,9	23,2	22,9-23,0	20,2
20,8-20,9	28	21,9-22,0	22,9	23,0-23,1	20
20,9-21,0	27,4	22,0-22,1	22,6		
21,0-21,1	26,8	22,1-22,2	22,3		

III.

Contrazione durante il raffreddamento.

Per i tre corpi di cui abbiamo accertato il rallentamento al punto di fusione, volemmo anche vedere come avveniva la contrazione del volume durante il raffreddamento. Dopo aver provato diversi apparecchi, dei quali dovemmo, per varie cause, abbandonare l'uso, ci rese ottimi servigi il dilatometro che qui descriviamo (fig. 2).

Esso è formato da un bulbo cilindrico di vetro, saldato ad una estremità con un tubo diritto munito di rubinetto e di imbuto, e all'altra con un secondo tubo piegato a forma di U. Quest'ultimo è a sua volta unito ad angolo retto con una canna capillare calibra, graduata in millimetri per una lunghezza di 30 centimetri. Si introduce prima nel bulbo, dall'imbuto, una certa quantità di mercurio, poi il liquido da esaminare, fino a completo riempimento; quindi vien chiuso il rubinetto. Infine, introdotto il bulbo del dilatometro in un bagno adatto, si riscalda finchè il mercurio si è tanto dilatato da riempire la canna capillare. Allora si immerge l'estremità di questa in una provetta contenente pure mercurio, mantenuta convenientemente inclinata. Nuovo mercurio viene, nel raffreddamento, trasci-

nato nel dilatometro, e ci si regola in modo che alla temperatura iniziale delle esperienze il menisco del metallo arrivi alle ultime divisioni della scaia segnata su' capillare.

Per le misure si riscalda l'apparecchio in una speciale stufa fatta di cartone di amianto, e sui due lati maggiori munita di lunghe finestre di vetro che permettono le letture sulla canna graduata. Un termometro diviso in decimi di grado è, nell'interno della stufa, collocato vicinissimo al bulbo del dilatometro.

Quando il corpo in istudio ha raggiunto una temperatura di qualche grado superiore a quella del suo punto di fusione, si lascia raffreddare il dilatometro nella stufa stessa, e si leggono sulla canna le contrazioni del mercurio di mezzo in mezzo grado, o di due in due decimi. Il mercurio, il cui volume decresce regolarmente con la temperatura, deve seguire nell'apparecchio anche le contrazioni del liquido esaminato: dimodochè noi veniamo a conoscere, sia pure indirettamente, il modo con cui varia il volume di quest'ultimo, al diminuire della temperatura. Le misure dirette riuscirebbero assai mal-

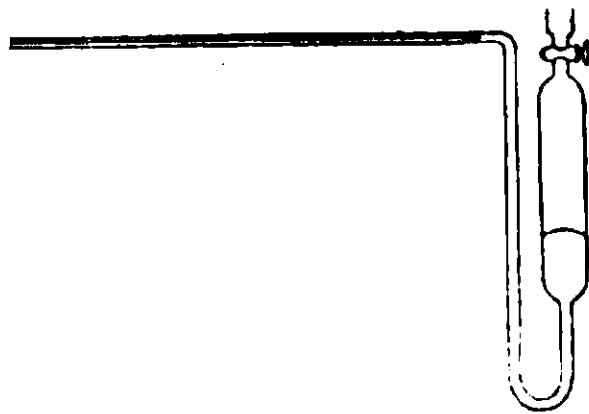



FIG. 2

sicure, perchè la apprezzabile viscosità dei liquidi in parola ritarda la loro scorrevolezza nei tubi capillari.

Siccome il nostro scopo era solo di vedere se si manifestavano anomalie in prossimità del punto di fusione nel contrarsi del liquido con il diminuire della temperatura, ci siamo contentati di osservare le sue contrazioni lineari, senza risalire al coefficiente di dilatazione cubica, per conoscere il quale sarebbe stato necessario conoscere la capacità dell'apparecchio.

Il resultato delle nostre determinazioni, eseguite con il timolo, l'acido acetico e l'anetolo, è che essi si contraggono in modo assai regolare, mentre la temperatura diminuisce, anche nel tratto comprendente il punto di fusione. Soltanto il timolo sembra presentare qualche piccola particolarità.

Le nostre osservazioni sono riportate nelle seguenti tabelle (XXXI, XXXII, XXXIII), dove sotto l'indicazione « Volume » vanno i numeri corrispondenti alle divisioni della scala del dilatometro alle quali arriva il menisco del mercurio, letto al momento in cui la sostanza ha la contrassegnata temperatura. Le temperature sono espresse in gradi e decimi; i « volumi », in centimetri e millimetri.

Resta inteso, dopo quanto si è detto, che abbiamo osservato e riportiamo solo variazioni lineari nel modo di contrarsi dei nostri liquidi; ma ciò equivale a misure di volume, e, in ogni modo, è sufficiente per lo scopo propostoci. Le curve relative alle esperienze, costruite basandoci sui numeri delle suddette tabelle, si trovano nella tavola V.

Naturalmente, dato il metodo sperimentale seguito, non riteniamo che i valori da noi trovati possano corrispondere a vere misure di volume dei liquidi per le corrispondenti temperature, ma solo li riguardiamo come numeri che potevano indicarci se avvenivano delle anomalie nella contrazione: misure vere e proprie dei cambiamenti di volume, eseguite col metodo picnometrico, vengono riportate in un'altra parte di questo lavoro.

Nelle tabelle XXXIV, XXXV, XXXVI, riportiamo anche i dati *differenziali* da noi calcolati, ma sarebbe stato del tutto illusorio di costruire le relative curve.

TABELLA XXXI.

Contrazione dell'anetolo

Punto di fusione 21°.

Temperatura	Volume	Temperatura	Volume	Temperatura	Volume
28,5	14,8	25,0	13,3	21,5	7,9
28,0	14,7	24,5	12,8	21,0	6,6
27,5	14,6	24,0	12,3	20,5	5
27,0	14,4	23,5	11,8	20,0	3
26,5	14,2	23,0	11	19,5	0,3
26,0	13,9	22,5	10		
25,5	13,6	22,0	9		

TABELLA XXXII.

Contrazione dell'acido acetico

Punto di fusione 16°,5.

17,7	29,9	16,5	25,1	15,3	18,3
17,5	29,2	16,3	24,3	15,1	16,9
17,3	28,6	16,1	23,2	14,9	15,3
17,1	27,8	15,9	22	14,7	14
16,9	26,9	15,7	20,9	14,5	12,2
16,7	26	15,5	19,8		

TABELLA XXXIII.

Contrazione del timolo

Punto di fusione 49°,4.

54,0	19	50,5	13	47,0	4
53,5	18,4	50,0	12	46,5	3,1
53,0	17,8	49,5	10,5	46,0	2,1
52,5	16,7	49,0	9,2	45,5	1,1
52,0	16,1	48,5	8,3	45,0	0,1
51,5	15,2	48,0	6,8		
51,0	14	47,5	5,2		

Contrazioni assolute, per intervalli ugnali di temperatura, ottenute facendo le differenze fra i valori susseguentisi dei « volumi » nelle tre tabelle precedenti.

TABELLA XXXIV.

Anetolo.

Temperatura	Contrazioni (in cm.)	Temperatura	Contrazioni (in cm.)	Temperatura	Contraz. (in cm.)
28,5 28,0	0,1	25,5-25,0	0,3	22,5-22,0	1,0
28,0 27.5	0,1	25 0-24,5	0,5	22,0-21,5	1,1
27,5-27,0	0,2	24 5-24,0	0,5	21,5-21.0	1,3
27,0-26,5	0,2	24,0-23,5	0,5	21,0-20,5	1,6
26,5-26,0	0,3	23,5-23,0	0,8	20,5-20,0	2,0
20,6-25,5	0,3	23,0-22,5	1,0	20,0-19,5	2.7

TABELLA XXXV.

Acido acetico

17,7-17,5	0,7	16,5-16,3	0,9	15,3-15,1	1,4
17,5-17,3	0,6	16,3-16,1	1,0	15,1-14,9	1,6
17,3-17.1	0,8	16,1-15,9	1,2	14 9-14,7	1,3
17,1-16 9	0,9	15 9-15,7	1,1	14,7 14,5	1,8
16,9-16.7	0,9	15,7-15,5	1,1		
16,7-16,5	0,9	15,5-15 3	1,5		

TABELLA XXXVI.

Timolo.

54,0-53,5	0,6	51 0-50.5	1,0	48,0-47,5	1,6
53,5-53,0	0,6	50.5-50,0	1,0	47,5-47.0	1,2
53,0-52 5	1,1	50.0-49,5	1,5	47,0-46,5	0,9
52,5-52,0	0,6	49,5-49.0	1,3	46,5-46,0	1,0
52.0-51,5	0,9	49,0-48,5	0,9	46,0-45,5	1,0
51,5-51,0	1,2	48 5-48,0	1,5	45,5-45,0	1,0

IV.

Peso specifico e dilatazione.

Dei liquidi che presentano in modo netto l'anomalia nel raffreddamento al punto di fusione già è stato determinato il peso specifico da diversi autori a varie temperature. Riuniamo qui sotto i dati che ci è stato possibile raccogliere a tal proposito dal trattato del Beilstein, dalle tabelle del Landolt, dalle Tables Ann. de Const. del 1910 e da speciali memorie.

TABELLA XXXVII.

Temper.	Densità	Osservatore	Osservazioni
		Timolo	
65°,5	0,9401	—	—
0	0,9941	—	liquido
24,4	0,96895	Nasini e Bernheimer	rispettivamente all'acqua a 4°
77,3	0,82838		
4	0,9872	—	rispettivamente all'acqua alle stesse temperature.
15	0,979	—	
25	0,9723	—	
50	0,9624	—	
95	0,9504	—	
		Anetolo	
28	0.989	chiun, Kraut	—
14,9	0,99132	Nasini e Bernheimer	riferiti all'acqua a 4°
21,6	0,98556		
34,4	0,97595		
77,3	0,94041		
15	0,9936	—	rispettivamente all'acqua alle stesse temperature
25	0,9875		
21	0.987	Parry	—
20,6	0,99086	Zecchini	riferiti all'acqua a 4°
24,8	0,98524		
		Acido acetico	
0	1.0701	—	—
15	1,05533	Oudemans	—
20	1,0514	Landolt	—
0	1.08005	Kopp	—
12,79	1,0546	Pettersson	allo stato liquido, riferiti all'acqua a 4°
15,97	1.0548		
19,03	1,0503		
18	1,0515	—	—
0	1,06970	Joung	allo stato liquido
10	1,0593		
20	1.0491		
30	1,0392		

Siccome era nostra intenzione osservare per i detti corpi l'andamento nelle variazioni della densità (e quindi del volume) in funzione della temperatura per un tratto comprendente il punto di fusione rispettivo, la necessità di nuove derminazioni si imponeva; tanto più che, come è ben noto, la costante in parola varia non solo da sostanza a sostanza, ma anche, se pur in grado assai minore, da campione a campione della stessa sostanza, a causa delle inevitabili e spesso incontrollabili impurezze. Le misure di Young [1] per l'acido acetico vanno fino a 0^0; ma son fatte per intervalli di temperatura assai grandi. Le formule di R. Schiff [2] per la variazione della densità del timolo e dell'anetolo con la temperatura, e cioè:

peso specifico del timolo liquido a

$$t^0 = 0,94994 - 0,0_3 73269\,(t^0 - 49^0,3) - 0,0_5 1739\,(t^0 - 49^0,3)^2\;;$$

peso specifico dell'anetelo liquido a

$$t^0 = 0,9887 - 0,0_2 10125\,(t^0 - 21^0,3) - 0,0_4 1027\,(t^0 - 21^0,3)^2$$

possono essere applicate solo a partire dal punto di fusione.

Abbiamo dunque eseguito misure di peso specifico per il timolo, l'anetolo e l'acido acetico allo stato di corpi fusi e soprafusi, per differenze di temperatura piccole (uno o due gradi), nei pressi del punto di fusione e per intervalli più grandi (cinque o dieci gradi) man mano che ci si allontanava nei due sensi da detto punto. Fu lasciato da parte l'acido palmitico come quello che presenta una soprafusione difficile e molto breve.

Il picnometro adoperato era di forma cilindrica, con il collo graduato. Il volume era di cc. 24,3538 a 0^0. Il riempimento veniva fatto per mezzo di un imbutino con canna capillare adatta, dopo accuratissimo lavaggio con miscela cromica ed acqua e prosciugamento con alcool ed etere.

Per determinare la capacità del picnometro abbiamo fatto uso di acqua distillata pura, e le misure sono state eseguite a 60^0 e alla temperatura ambiente.

Nelle varie esperienze di densità si otteneva la temperatura voluta per mezzo di ghiaccio, o di acqua e ghiaccio, o di acqua uniformemente riscaldata, posti in un vaso di dimensioni assai grandi rispetto a quelle del picnometro. Il liquido o il miscuglio del bagno

(1) Sc. proc. R. Dub. Soc. [N. S.] 12. Per i dati vedere la tabella precedente.

(2) Ann. d. Chemie 223; pag. 260 e 261.

venivano convenientemente agitati durante le esperienze. Si misurava la temperatura per mezzo di un buon termometro controllato diviso in decimi di grado. La temperatura, nel corso delle singole misure, non era costante in modo assoluto, ma non subiva oscillazioni maggiori di un decimo di grado.

La pesiera della bilancia di cui ci servimmo fu in precedenza controllata, tanto per i pesi in ottone come per quelli in platino.

Abbiamo calcolato i valori del peso specifico delle nostre sostanze alle varie temperature rispetto al peso specifico dell'acqua a 4° fatto ad 1, adoperando la formula data dal Kohlrausch [1]:

$$s = \frac{m}{w} (Q - \lambda) + \lambda ,$$

ove s è la ricercata densità alla temperatura data riferita all'acqua a 4°; m il peso apparente della sostanza contenuta nel picnometro a t^0, quale è dato dalla bilancia; w il peso, pure apparente, di un egual volume di acqua; Q la densità dell'acqua a t^0; λ la densità dell'aria. Per λ abbiamo preso il valore medio, 0,00119. La quantità w è stata dedotta dalla formula:

$$w = w_0 \ (1 + \beta \, t^0) \, Q/Q_0 ,$$

in cui w_0 è il peso dell'acqua del picnometro osservato a 0°; Q^0 la densità dell'acqua a 0°; e β il coefficiente di dilatazione cubica del vetro. Abbiamo fatto $\beta = 1/40000$, valore medio secondo Kohlrausch.

Nella seguente tabella sono riuniti i resultati delle nostre determinazioni.

[1] Prackt. Phys., pag. 75.

TABELLA XXXVIII.

Temperatura	Densità	Temperatura	Densità
Timolo			
(Punto di fusione oss. 49°,1)			
17°,6	0,97548	48°,7	0,95116
24,9	0,96996	50,6	5,94973
35,3	0,96176	55,4	0,94586
40,0	0,95810	59,9	0,94220
45,0	0,65419	70,2	0,93387
47,1	0,95426		
Anetolo			
(Punto di fusione oss. 20°,6)			
10°,9	0,99839	22,4	0,98878
15,4	0,99464	25,1	0,98649
18,1	0,99240	28,8	0,98335
19,8	0,99097	34,0	0,97897
21,1	0,98984		
Acido acetico			
(Punto di fusione ess. 16°,1)			
4,9	1,06651	16,3	1,05421
9,5	1,06176	18,0	1,05218
12,3	1,05875	19,8	1,05014
14,0	1,05671	25,4	1,04404

Se poniamo, per ogni serie di esperienze, il volume occupato dalla sostanza, alla temperatura più bassa, uguale ad uno, dalle densità si ottiene, con un calcolo semplicissimo, il volume alle differenti temperature. Nella tabella seguente riportiamo queste grandezze.

TABELLA XXXIX.

Temperatura	Volume	Temperatura	Volume
	Timolo		
17°.6	1.00000	48°.7	1.02556
24.9	1.00568	50.6	1.02711
35.3	1.01426	55.4	1.03131
40.0	1.01814	59.9	1.03532
45.0	1.02231	70.2	1.04455
47.1	1.02416		
	Anetolo		
10.9	1.00000	22.4	1.00971
15.4	1,00377	25.1	1.01206
18.1	1.05603	28.8	1.01529
19.8	1.00748	34.0	1.01983
21.1	1.00863		
	Acido acetico		
4.9	1.00000	16.3	1.01166
9.5	1.00447	18.0	1.01361
12.3	1.00732	12.8	1.01558
14.0	1.00927	25.4	1.02152

Crediamo di poter assicurare che i valori da noi dati per la densità sono esatti fino alla quarta decimale, e che la variazione della densità e del volume con la temperatura ha un andamento affatto regolare, anche attraverso il punto di fusione. Infatti nelle curve (vedere la tavola VI) costruite con i valori dei volumi dati nelle precedenti tabelle, ed in cui i volumi sono riportati sull'asse delle ordinate tenendo conto in modo esatto solo della terza decimale, non si osservano punti singolari, e l'andamento di esse si allontana di poco dalla linea retta.

Abbiamo calcolato, dai valori surriportati della densità, le variazioni che questa subisce in funzione della temperatura di grado in grado centigrado negli intervalli presi in esame. Tali valori sono riuniti nella tabella seguente, ove con $\frac{dp}{dt}$ è appunto indicato il

decremento che la densità subisce, nei corrispondenti limiti di temperatura, per l'aumento di un grado.

TABELLA XL.

Temperatura	$\frac{dp}{dt}$	Temperatura	$\frac{dp}{dt}$
		Timolo	
17°.6-24.9	0.00075	47°.1-48.7	0.00081
24.9-35.3	0.00078	48.7-50.6	0.00075
35.3-40.0	0.00077	50.6-55.4	0.00080
40.0-45.0	0.00078	55.4-59.9	0.00081
45.0-47.1	0.00082	59.9-70.2	0.00080
		Anetolo	
10.9-15.4	0.00083	21.1-22.4	0.00081
15.4-18.1	0.00082	22.4-25.1	0.00084
18.1-19.8	0.00084	25.1-28.8	0.00084
19.8-21.1	0.00086	28.8-34.0	0.00084
		Acido acetico	
4.9-9.5	0.00103	16.3-18.0	0.00119
4.5-12.3	0.00107	18.0-19.8	0.00113
12.3-14.0	0.00120	19.8-25.4	0.00108
14.0-16.3	0.00108		

La stessa cosa è stata eseguita per i volumi.

I coefficienti di dilatazione così trovati sono riportati qui appresso, indicati analogamente con $\frac{dV}{dt}$.

TABELLA XLI

Temperatura	$\frac{dV}{dt}$	Temperatura	$\frac{dV}{dt}$
	Timolo		
17°.6-24.9	0.00077	47°.1-48.7	0.00087
24.9-35.3	0.00082	48.7-50.6	0.00081
35.3-40.0	0.00082	50.6-55.4	0.00087
40,0-45.0	0.00083	55.4-59.9	0.00089
45.0-47.1	0.00088	59.9-70.2	0.00089
	Anetolo		
10.9-15.4	0.00083	21.1-22.4	0.00083
15.4-18.1	0.00083	22.4-25.1	0.00087
18.1-19.8	0.00085	25.1-28.8	0.00087
19.8-21.1	0.00088	28.8-34.0	0.00087
	Acido acetico		
4.9-9.5	0.00097	16.3-18.0	0.00114
9.6-12.3	0.00101	18.0-19.8	0.00109
12.3-14.0	0.00114	19.8-25.4	0.00106
14.0-16.3	0.00103		

Per un andamento regolare (lineare) della densità e del volume occorrerebbe che tutti i valori di $\frac{dp}{dt}$ e $\frac{dV}{dt}$ fossero fra loro uguali per ogni sostanza. Ma ciò non può naturalmente verificarsi che con larga approssimazione, considerando che non si può garantire la quinta decimale del peso specifico.

Se si fa la media dei valori di $\frac{dp}{dt}$ si ottiene :

1) Per il timolo: valore medio di $\frac{dp}{dt}$ = 0,00078.
2) Per l'anetolo: » » » » = 0,00083.
3) Per l'acido acetico: » » » » = 0,00111.

La densità alle diverse temperature, ottenuta per interpolazione in base ai decrementi suddetti, varia di grado in grado come appresso :

TABELLA XLII

Temperatura	Densità	Temperatura	Densità	Temp.	Densità
		Timolo			
17°	0.97594	35°	0.96190	53°	0.94786
18	0.97516	36	0,96112	54	0.94708
19	0.97438	37	0.96034	55	0.94630
20	0.97360	38	0.95956	56	0.94552
21	0.97282	39	0·95878	57	0.94474
22	0.97204	40	0.95800	58	0.94396
23	0.97126	41	0.95772	59	0.94318
24	0.97048	42	0.95644	60	0,94240
25	0.96970	43	0.95566	61	0.94162
26	0.96892	44	0.95488	62	0.94084
27	0.96814	45	0.95410	63	0.94006
28	0.96736	46	0.95332	64	0.93928
29	0.96658	46	0.95254	65	0.93850
30	0.96580	48	0,95176	66	0.93772
31	0.96502	49	0.95098	67	0.93694
32	0.96424	50	0.95020	68	0.93616
33	0.96346	51	0.94942	69	0.93538
34	0.96268	52	0.94862	70	0.93460
		Anetolo			
10°	0.99913	19°	0.99166	28°	0.98419
11	0.99830	20	0.99083	29	0.98336
12	0.99747	21	0.99000	30	0.98258
13	0.99664	22	0.98917	31	0.98170
14	0.99581	23	0.98834	32	0.98087
15	0.99498	24	0.98751	33	0.98004
16	0.99415	25	0.98668	34	0.97921
17	0.99332	26	0.98585		
18	0.99249	27	0.98502		
		Acido acetico			
4°	1.06750	12°	1.05862	20°	1.04974
5	1.06639	13	1.05751	21	1.04863
6	1.06528	14	1.05640	22	1.04752
7	1.06417	15	1.05529	28	1.04641
8	1.06306	16	1.05418	24	1.04530
9	1.06195	17	1.05307	25	1.04419
10	1.06084	18	1.05196	26	1.04308
11	1.05973	19	1.05085		

I valori medi di $\frac{dV}{dt}$ sono:

1) Per il timolo 0,00084.

2) Per l'anetolo 0,00085.

3) Per l'acido acetico 0,00106.

I volumi calcolati in base a questi si trovano riuniti nella tabella riportata qui sotto.

TABELLA LXIII.

Temperatura	Volume	Temperatura	Volume	Temperatura	Volume
		Timolo.			
17°	1,00000	35°	1,01461	53°	1,02973
18	1,00033	36	1,01545	54	1,03057
19	1,00117	37	1,01629	55	1,03141
20	1,00201	38	1,01713	56	1,03225
21	1,00285	39	1,01797	57	1,03309
22	1,00369	40	1,01881	58	1,03393
23	1,00453	41	1,01965	59	1,03477
24	1,00537	42	1,02049	60	1,03561
25	1,00621	43	1,02133	61	1,03645
26	1,00705	44	1,02217	62	1,03729
27	1,00789	45	1,02301	63	1,03813
28	1,00873	46	1,02385	64	1,03897
29	1,00957	47	1,02469	65	1,03981
30	1,01041	48	1,02553	66	1,04065
31	1,01125	49	1,02637	67	1,01149
32	1,01209	50	1 02721	68	1,04233
33	1,01293	51	1,02805	69	1,04317
34	1,01377	52	1,02889	70	1,04401
		Anetolo.			
10°,9	1,00000	19°	1,00688	28°	1,01453
11	1,00008	20	1,00773	29	1,01538
12	1,00093	21	1,00858	30	1,01623
13	1,00178	22	1,00943	31	1,01708
14	1,00263	23	1,01028	32	1,01793
15	1,00348	24	1,01113	33	1,01878
16	1,00433	25	1,01198	34	1,01963
17	1,00518	26	1,01283		
18	1.00603	27	1,01368		
		Acido Acetico.			
4°,9	1,00000	12°	1.00752	20°	1,01600
5	1,00010	13	1,00858	21	1.01706
6	1,00116	14	1,00964	22	1.01812
7	1,00222	15	1.01070	23	1,01918
8	1,00328	16	1,01176	24	1,02024
9	1.00434	17	1,01282	25	1,02130
10	1,00540	18	1,01388	26	1,02236
11	1.00646	19	1,01494		

Crediamo inutile in questo caso di costruire le curve relative ai quozienti differenziali: evidentemente se non si considerano che le differenze relative ad un grado e tenendo conto dei valori corrispondenti sino alla 4ª decimale si hanno delle rette parallele all'asse delle ascisse; se poi si volesse tener conto delle differenze riferendosi alla 5ª decimale si avrebbero delle curve irregolarissime, che però nulla ci direbbero perchè la 5ª decimale nelle nostre esperienze non è affatto sicura.

V.

Calore specifico.

Ci proponemmo di vedere come, in corrispondenza al rallentamento di temperatura in vicinanza del punto di fusione, variasse il calore specifico dei nostri liquidi, e questo anche in riferimento alle esperienze del Bruner e del Gnesotto, di cui terremo in seguito parola.

Già abbiamo accennato come calore specifico e ritardo nel raffreddamento debbono essere tra di loro in necessaria relazione. Aggiungeremo che sulla velocità del raffreddamento è basato un metodo di determinazione del calore specifico stesso, quello del Dulong e del Petit, che fu largamente usato dal Regnault, sia per le sostanze solide in polvere, per le quali non dette resultati molto attendibili, sia per i liquidi, per i quali i risultati furono migliori. In poche parole il metodo è il seguente: se noi abbiamo due sostanze i cui pesi sieno p e p' e i calori specifici c e c' e facciamo raffreddare i due corpi per uno stesso intervallo di temperatura, se con t e t' indichiamo i tempi impiegati per passare dallo stesso stato iniziale allo stesso stato finale di temperatura, avremo la relazione $\frac{t}{t'} = \frac{pc}{p'c'}$, che ci permette facilmente di calcolare c essendo nota c'. È quindi evidente che ad ogni rallentamento nel raffreddamento delle sostanze deve corrispondere un aumento nel calore specifico e viceversa. Se talvolta sembra che ciò non avvenga, ciò potrebbe derivare dal fatto che i metodi adoperati non hanno, uno rispetto all'altro, finezza paragonabile, o che il resultato finale nei due casi si risente in modo molto diverso delle differenze di temperatura osservate: così é certo che nessun evidente parallelismo si avrebbe

tra le curve dei calori specifici e quelle ordinarie o integrali di raffreddamento, pur sussistendo la relazione fondamentale tra calore specifico e velocità di raffreddamento.

Tra i diversi metodi per la determinazione dei calori specifici dei liquidi scegliemmo quello elettrico del Pfaundler descritto dal Kohlrausch ([1]), applicandolo a misure dirette. Un procedimento di tal genere hanno usato recentemente J. E. Mills e Duncan Mac Rae ([1]) per la misura del calore specifico del benzolo. Il metodo può dare i valori del calore specifico in intervalli piccoli di temperatura, e perciò si presta bene al nostro scopo. Si è fatto uso, per queste esperienze, dell'apparecchio della fig. 3, le cui varie parti sono le seguenti:

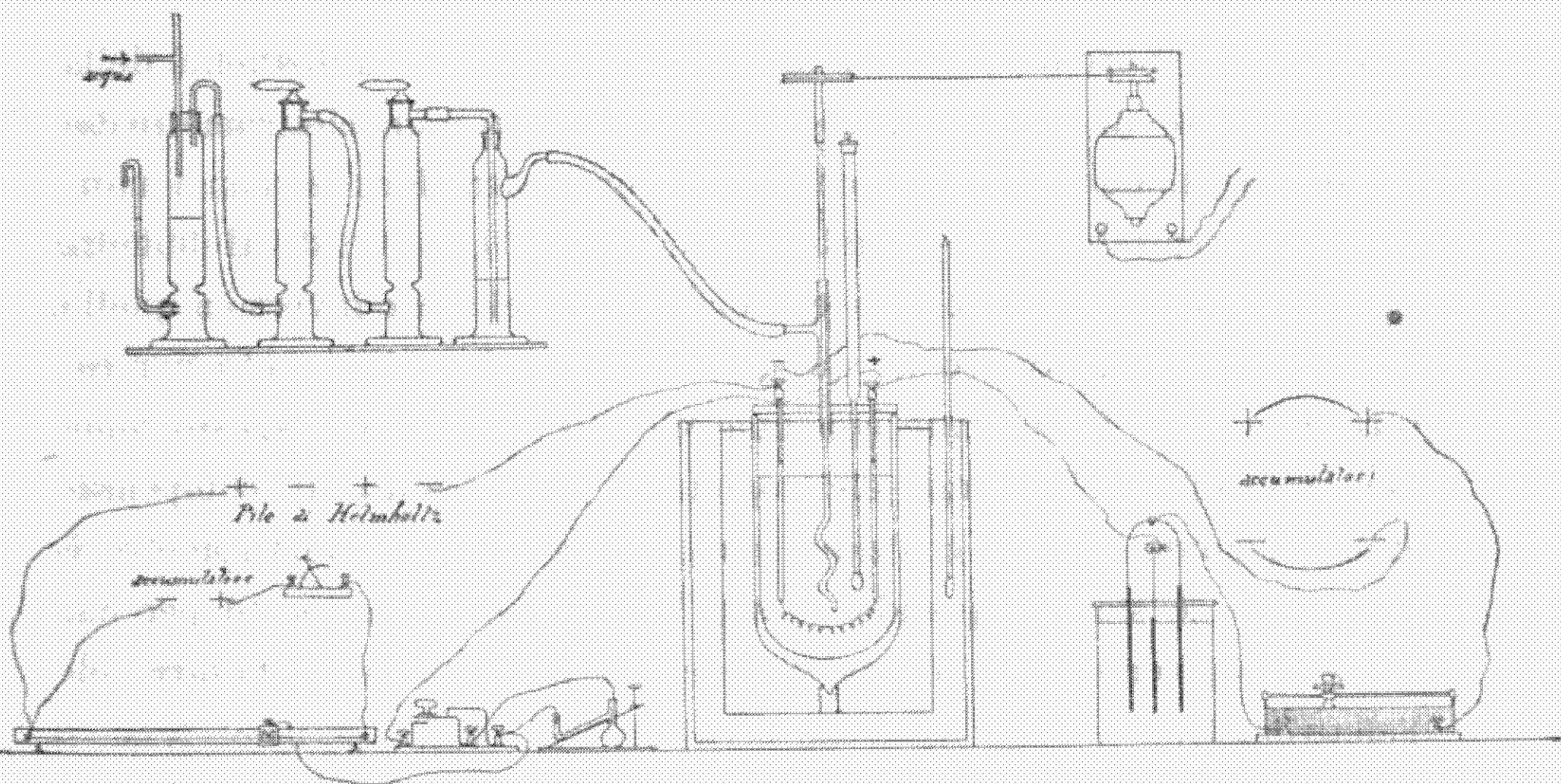



Fig. 3

1) Un vaso calorimetrico costituito da un recipiente di Dewar ove si pone il liquido. Entro ad esso abbiamo un sottil filo di platino, lungo circa 90 cm., avvolto a larghe spire e saldato ai due capi a due tubicini di vetro ripieni di mercurio in cui pescano due grossi fili di rame muniti di morsetti. Inoltre pescano nel liquido un termometro di Beckmann e un agitatore foggiato ad elica. L'agi-

([1]) Kohlrausch, Praktische Physik, pag. 200.

([2]) F. E. Mills and Duncan Mac Rae, The specific heat of liquid Benzol and of its saturated vapor. Journ. physical. Chemistry, *14* (1910), pag. 797

tatore passa attraverso un tubicino a T ed è azionato da un motore elettrico. Un doppio tappo, munito degli opportuni fori, chiude il Dewar. Questo è fermato entro un grosso vaso di metallo a doppia parete, rivestito di una camicia di feltro. Fra le due pareti trovasi acqua e, immerso in essa, un termometro.

2) Una batteria di due accumulatori riuniti in superficie e fornita di resistenza regolatrice.

3) Un voltametro a rame. Nella figura la sezione è di fianco, cosicchè le piastre vengono ad esser rappresentate da tre linee. La centrale è il catodo.

4) Un dispositivo per misurare la differenza di potenziale ai morsetti della spirale di platino. L'insieme comprende (oltre a una batteria di pile di Helmholtz e ad un piccolo accumulatore con interruttore a mercurio) un filo di misura (ponte di Weathsthone) della lunghezza di un metrò, un tasto a due contatti e un elettrometro capillare. Tutti questi apparecchi sono riuniti fra loro e con i morsetti della spirale, come è indicato in figura. Le pile di Helmholtz sono inserite in modo che la corrente vada nel senso inverso a quello in cui circola attraverso la spirale. Il loro voltaggio è noto per essere esse state paragonate con una Weston. Il resto è disposto come per la misura della forza elettromotrice col metodo di compensazione. Quando il tasto è alzato come nella figura, l'elettrometro è chiuso su sè stesso; quando il tasto si abbassa, il morsetto per cui entra la corrente è in comunicazione col pozzetto non capillare dell'elettrometro.

5) Un apparecchio essiccante, formato da due torri a cloruro di calcio e da una boccia ad acido solforico. Da un lato l'apparecchio comunica con il ramo trasversale del tubo a T (in cima aperto) per il quale passa l'agitatore; dall'altro è unito con un compressore ad acqua che può funzionare in modo continuo. Abbiamo aggiunto questo dispositivo per esser sicuri che il liquido da esaminare non si alteri durante le esperienze, essendo l'apparecchio aperto. E in tal modo infatti l'atmosfera del Dewar, al di sopra del liquido, resta invariata.

Per eseguire le determinazioni, si poneva una quantità esattamente misurata di liquido nel recipiente di Dewar, e, messo in moto l'agitatore, si riscaldava il detto liquido facendo passare attraverso la spirale la corrente costante fornita dalla batteria di accumulatori.

La misura del calore Joule (Q) sviluppatosi e ceduto al liquido e all'apparecchio [1], vien data dalla formola:

$$(1) \quad Q = 0,239 \times V \times I \times T - K\,(t - t^1) = pc\,(t - t^1),$$

in cui:

0,239 = calorie di un Joule;
V = differenza di potenziale ai morsetti della spirale, in volts;
I = Intensità della corrente, in ampère;
T = tempo durante il quale la corrente passa;
K = equivalente in acqua dell'apparecchio;
t = temperatura finale del liquido;
t^1 = temperatura iniziale del liquido;
p = peso del liquido;
c = calore specifico del liquido.

La differenza di potenziale si determina fino al millesimo di volt col metodo di compensazione. Abbiamo, nelle nostre condizioni di esperienza, ai morsetti della spirale di platino, una differenza di potenziale fra 1,2 e 1,5 volts, e si tratta di misurarla. In opposizione a questa c'è una delle Helmholtz di forza elettromotrice minore e nota.

Quindi la incognita differenza di potenziale si può considerare composta di due parti. Una di esse è uguale alla forza elettromotrice della Helmholtz e, perciò, conosciuta; la frazione che resta si determina appunto col metodo di compensazione, manovrando opportunamente il contatto scorrevole del ponte di Weathsthone, finchè il menisco di mercurio dell'elettrometro resti immobile, e facendo i relativi calcoli. La differenza di potenziale ai morsetti è data dunque dalla somma del numero dei volts che esprime la forza elettromotrice della Helmholtz adoperata, con quello resultante dalla suddetta misura. Per esser certi di un voltaggio costante, si fanno parecchie di queste determinazioni nel corso delle singole esperienze, ognuna delle quali ha la durata di una diecina di minuti. Le pile di Helmholtz sono inserite, naturalmente, solo per un istante, quando si abbassa il tasto.

Il prodotto dell'intensità di corrente per il tempo vien trovato direttamente poichè abbiamo nel circuito primario il voltametro: la quantità di rame elettrolitico deposto al catodo (che vien pesato fino

[1] All'agitatore e alle altre parti interne.

al decimo di milligrammo prima e dopo ogni esperienza) ci dice il numero dei coulombs.

Invece di pesare il liquido, se ne prende per le esperienze un volume noto (500 cm.³) misurato alla temperatura di fusione, e nei calcoli, al posto di p, si usa il prodotto del volume per la densità, pure misurata alla temperatura di fusione, e le cui variazioni, piccolissime nei brevi limiti di temperatura delle esperienze, non hanno influenza notevole sui resultati.

La costante K si determina mettendo nel Dewar un volume d'acqua distillata (per cui $c=1$) uguale a quello del liquido da esaminare, e si ricava dalla formula. Per il nostro apparecchio avemmo K=74,0, media di 5 determinazioni.

La dispersione di calore, con le precauzioni prese, è piccola; tuttavia è bene tenerne conto. Noi facemmo esperienze di dispersione con l'acqua e con i liquidi da esaminare, per gli stessi intervalli di temperatura delle determinazioni di calore specifico e per temperature dell'ambiente uguali a quelle a cui le dette determinazioni venivano eseguite, nel medesimo apparecchio adoperato per le misure. Riportammo in diagrammi i valori trovati, e da questi diagrammi rilevammo i termini di correzione della temperatura, tenendone conto nei calcoli semprechè arrivassero al centesimo di grado, limite di esattezza del nostro termometro.

La formula (¹), dopo quanto si è detto, si può scrivere:

$$Q = 0{,}239 \cdot V \cdot \frac{P}{E} - K(t-t') = vdc(t-t'),$$

in cui;

P = peso del rame deposto al catodo del voltametro;
E = equivalente elettrolitico del rame;
v = volume del liquido;
d = densità del liquido.

Allora il calore specifico cercato è:

$$c = \frac{0{,}239 \cdot V \cdot \frac{P}{E} - K(t-t')}{vd(t-t')}.$$

Crediamo opportuno di trascrivere qui i dati forniti da una delle nostre determinazioni.

Nel Dewar sono 500 cm^3 di anetolo misurati a 20°.

Peso specifico dell'anetolo a 21°,6 : 0,9855.

Peso del catodo	. . . .	65—	3,2069
» » »	dopo il passaggio della corrente	65—	2,9641
	Cu deposto	. . .	0,2428

Coulomb $\frac{0,2428}{0,0003294}$ (1).

Pila Helmholtz in opposizione	. . . .	volts	1,0299
Ponte mm. 170, corrispondenti a	. . . .	»	0,3104
Differenza di potenziale agli elettrodi	. . .	»	1,3403

Temperatura finale . . .	0,96	in gradi del Beckmann
Temueratura iniziale . . .	0,27	» » »
$t - t'$	0,69	

Temperatura ambiente 12°.

Dispersione di calore 0°,02.

Durata dell'esperienza minuti 10.

Per un intervallo di temperatura da 15°,68 a 16°,37 centigradi

$$C = \frac{0,239 \times 1,340 \times \frac{0,2428}{0,0003294} - 74 \times 0,71}{500 \times 0,9855 \times 0,71} = 0,524 \text{ a } 16^{0},02$$

(temperatura media).

I liquidi di cui abbiamo misurato il calore specifico sono l'acido acetico e lo anetolo, già, come si è detto, purificati. Nella seguente tabella riuniamo i valori ottenuti.

(1) Equivalente elettrolitico del rame.

TABELLA XLIV.

Acido acetico [1]		
Temperatura	Calore specifico	Osservazioni
13°,63	0,425	per il liq. sopraffuso
14°,92	0,438	
15°,41	0,445	
16°,53	0,459	al punto di fusione
18°,14	0,436	per il liquido fuso
18°,65	0,432	
18°,91	0,431	
20°,01	0,422	

Segue TABELLA XLIV.

Anetolo		
Temperatura	Calore specifico	Osservazioni
16°,02	0,524	per il liq. sopraffuso
17°,03	0,551	
17°,92	0,607	
18°,99	0,678	
20°,15	0,691	al punto di fusione
21°,73	0,605	
22°,48	0,551	per il liquido fuso
24°,59	0,564	
25°,23	0,612	

Le curve relative a questa tabella si trovano nella tavola VIII.

Come si vede dai numeri su riportati, il calore specifico assume un valore massimo per l'acido acetico alla temperatura di fusione; per l'anetolo, a una temperatura di poco inferiore a quella del suo punto di fusione. Inoltre il calore specifico dell'anetolo presenterebbe anche un minimo vicino a 24°. Questo comportamento ha analogia

[1] Landolt. Tabellen etc. — Calore specifico dell'acido acetico liquido: 12-21° 0,473 (Massol e Guillot); 20-50° 0,5118 (Lüdeking); 21-52° 0,4932 (Marignac); 20-61° 0,5118 (von Reis); 26-96° 0,522 (Berthelot); 15-64° 0,5026 (Schiff); 18-111° 0.5357 (Schiff): 10-90° 0.537 (Guillot): 22-111° 0,532 (Louguinine).

con quello del timolo, per cui il Bruner [1] trova un massimo del calore specifico verso 60°, a 10° circa sopra il punto di fusione; con quello del tiosolfato sodico, che, secondo le esperienze dello stesso Bruner [2], ha un massimo in prossimità del punto di fusione (48°), e secondo quelle di T. Gnesotto e G. Zanetti [3] presenta il massimo a 8° al di sopra del punto di fusione e un minimo fra 60° e 80°; infine con quello dell'acetato sodico idrato, per il quale T. Gnesotto e C. Fabris [4] riscontrano nel calore specifico un massimo seguito da un minimo, per temperature di poco superiori a quella di fusione (57°,8). Abbiamo creduto utile di riportare anche le curve che rappresentano i risultati ottenuti da questi osservatori (tavola VII). Le curve del Gnesotto sono riprodotte da quelle pubblicate nelle note originali, quelle del Bruner costrùite in base alle tabelle dei valori dati. Non abbiamo proseguito la curva del timolo a più alte temperature, perchè non c'è accordo fra i numeri riportati nella tabella ed il testo.

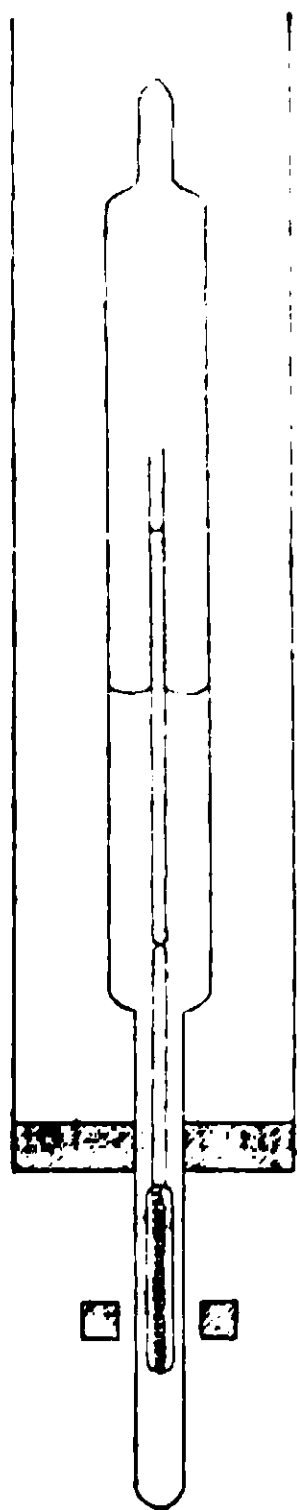
Ci proponiamo di esaminare in una prossima Memoria il fatto che l'iposolfito sodico e l'acetato sodico, pei quali si hanno massimi nel calore specifico secondo il Gnesotto e il Bruner, non presentano invece anomalie molto sensibili nelle curve differenziali di raffreddamento.

VI.

Tensione superficiale e grandezza molecolare allo stato liquido.

La considerazione che fra i liquidi presentanti il fenomeno del rallentamento si trova l'acido acetico, il quale ha molecole associate anche ad alte temperature e perfino allo stato di vapore [5], ci indusse a ricercare se anche gli altri corpi che formano oggetto del nostro studio fossero polimerizzati intorno al punto di fusione, e come, ad ogni modo, questa polimerizzazione variasse nel passaggio dallo stato fuso al sopraffuso.

(1) L. Bruner, loc. cit.
(2) L. Bruner, loc. cit.
(3) T. Gnesotto e G. Zanetti, loc. cit.
(4) T. Gnesotto e C. Fabris, loc. cit.
(5) Ramsay e Young. Phil. Mag., 1887, 206.

Per determinare la grandezza molecolare allo stato liquido, adoperammo il noto metodo di Ramsay e Shields [1], fondato sulla misura della tensione superficiale.

L'apparecchio (fig. 4) consta di un capillare aperto ad una estremità e saldato all'altra con una piccola bacchetta unita ad un tubicino chiuso dai due lati; tutti questi pezzi sono di vetro. Il capillare porta in basso una piccola apertura laterale.

Nell'interno del tubicino vi è una spirale di filo di ferro. Questo apparecchio si trova dentro un tubo di circa 1,5 cm. di diametro che tiene saldati nel senso della sua maggior lunghezza due altri tubi più piccoli. L'inferiore è lungo e chiuso; quello superiore è da principio aperto e viene poi, come diremo in seguito, saldato alla fiamma. Il tutto è contenuto in un largo manicotto per il quale circola acqua alla temperatura voluta. Solo il tubo inferiore sporge dal manicotto e viene a trovarsi fra i poli di una calamita, spostabile verticalmente e orizzontalmente.

Fig. 4

Per eseguire le esperienze si lava prima di tutto il tubo descritto con miscela cromica, con acqua, con etere e con alcool, e vi si introduce poi il liquido da esaminare, riscaldato prima fortemente. Quindi vi si lascia dolcemente cadere il capillare preparato come si è detto e lavato nel modo precedente. Subito dopo l'apertura superiore del tubo vien chiusa alla fiamma: così il liquido si trova solo in presenza dei suoi vapori.

I capillari si scelgono fra molti pezzi dopo un'accurata osservazione microscopica che ce ne assicuri l'uniformità per un tratto abbastanza lungo, e il diametro di essi è misurato (al millesimo di millimetro) con un buon comparatore, in parecchi punti della loro lunghezza.

Preparato il tubo col liquido da esaminare, si mette a posto nel manicotto, e, per mezzo di opportuni spostamenti della calamita, che agisce sulla spirale di ferro del tubicino, si solleva il capillare all'altezza più conveniente. Per mezzo degli spostamenti della cala-

[1] W. Ramsay e J. Shields, Ueber di Molekulargewichte der Flüssigkeiten, Zeischr. f. phys. Chemie XII, pag. 433 (1893).

mita è anche possibile di bagnare completamente col liquido le pareti del capillare. Un filo a piombo annesso all'apparecchio serve a controllare la verticalità del tubicino.

L'elevazione del liquido nel capillare è determinata per mezzo di un catetometro, con il quale si può apprezzare il cinquantesimo di millimetro, e che è munito di cannocchiale a forte ingrandimento.

Per mantenere, durante le singole letture, a temperatura costante l'apparecchio, si fa circolare nel manicotto esterno dell'acqua, riscaldata o ghiacciata secondo i casi. Non abbiamo mai eseguito misure se prima la temperatura non era rimasta invariata per almeno un quarto d'ora. Per notare questa temperatura ci siamo serviti di un termometro centigrado diviso in decimi, che tenevamo immerso nell'acqua del manicotto, col bulbo vicino, per quanto era possibile, al tubo contenente il liquido in istudio.

Una volta conosciuta l'elevazione capillare, si risale, con gli opportuni calcoli, alla tensione superficiale e agli altri valori che si vogliono stabilire. In questi calcoli abbiamo preso come valore dell'intensità della gravità il numero 981,1 ; quanto alla densità dei vari liquidi si fa variare linearmente con la temperatura, partendo da due valori cogniti.

Prima di tutto, abbiamo fatto esperienze con un liquido di tensione superficiale nota, e a tal fine abbiamo scelto l'acqua, purificata per distillazione e cristallizzazione. Di essa riportiamo i valori ottenuti, insieme con i corrispondenti di Ramsay e Shields.

TABELLA XLV

Acqua raggio del capillare: $r = 0{,}0579$ cm.						Ramsay e Shields	
Temp. t	Altezza capillare h	Dens. δ	Tensione superfic. γ	Energia superfic. mol. $\gamma(Mv)^{2/3}$	$\frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dt}$	γ	$\frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dt}$
13°.3	2.500	0.9993	70.96	487.57	0.907	71.50	0.89 fra 10° e 20°
26°.2	2.442	0.9968	69.14	475.86		69.67	0.93 » 20° e 30°

I liquidi dei quali si è misurata l'elevazione capillare, sono: l'acido acetico, l'anetolo, il timolo; per tutti sono state eseguite determinazioni almeno a tre diverse temperature: sopra, presso e sotto

il punto di fusione. Mai la sostanza solidificò spontaneamente nel tubo. Nella seguente tabella sono raccolte: le temperature e le altezze capillari (corrette) date dalle esperienze; i valori della tensione superficiale, dell'energia superficiale molecolare, del coefficiente di temperatura e del coefficiente di associazione (x), calcolati secondo le note formule di Ramsay; e infine i valori della grandezza molecolare che se ne deduce $(M \times x)$.

TABELLA XLVI

Acido acetico [1]
r = 0.0329 cm.

t	h	δ	γ	$\gamma(Mv)^{2/3}$	$\frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dt}$	x	M × x
13°.8	1.614	1.095	27.48	406.40	1.256	2.191	60×2.194
16°.0	1.604	1.053	27.25	403.63	1.160	2.472	60×2.172
19°.9	1.588	1.049	26.88	399.11			

Timolo
r = 0.0208 cm.

t	h	δ	γ	$\gamma(Mv)^{2/3}$	$\frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dt}$	x	M × x
22°.55	3.9565	0.9756	39.37	1130.18	2.066	1.040	150×1.040
26°	3.935	0.9727	39.05	1123.05	2.292	0.8918	150×0.8918
50°	3.768	0.9529	36.63	1068.02	1.943	1.140	150×1.140
58°.95	3.716	0.9456	35.85	1050.63	1.990	1.100	150×1.100
65°	3.680	0.9406	35.31	1038.59			

Anetolo [2]
r = 0.0329 cm.

t	h	δ	γ	$\gamma(Mv)^{2/3}$	$\frac{d\gamma(Mv)^{2/3}}{dt}$	x	M × x
10°.3	2.210	0.9945	35.47	996.12	2.433	0.808	148×0.808
22°.85	2.1495	0.9848	34.15	965.45	2.644	0.718	148×0.718
25°.1	2.137	0.9831	33.90	959.50	1.387	1.891	148×1.891
34°.2	2.114	0.9760	33.29	946.875			

Nelle curve della tavola IX abbiamo riportato i precedenti valori della tensione superficiale (γ) in funzione della temperatura.

(1) Ramsay e Shields dànno per l'acido acetico $\gamma = 23.46$ a 20°. Si basano però sull'altezza capillare calcolata dalla curva. Essi non cominciano le misure di tensione superficiale, per l'acido acetico, che a 130°; W. Ramsay und J. Shields, Ueber die Molekulargewichte der Flüssigkeiten, Zeitschr. f. physik. Chemie, *12* 1893. pag. 433.

(2) P. Walden. Ausdehnungsmodulus, spezifische Kohäsion, Oberflächenspannung etc. Zeitschr. f. physik. Chemie, *65*, 1909, pag. 129. Per l'anetolo stabilisce la formula $\gamma t = 36{,}61\ (1 - 0{,}00236\ t)$.

Tutte queste linee si allontano sempre un po' dalla retta, e l'anetolo presenta la maggior deviazione. È notevole che tali deviazioni si manifestano più spiccatamente in prossimità del punto di fusione. Ma, essendo esse assai piccole, non si possono prendere come base per affermazioni sicure.

Se poi si considera il coefficiente di associazione calcolato dalla tensione superficiale trovata, si vede che all'intervallo di temperatura comprendente il punto di fusione corrisponde la grandezza molecolare più semplice. Al punto di fusione le molecole si dissocierebbero, in molecole minori nei liquidi associati, in frazioni di molecole nei non dissociati.

Non mancano esempi nella vasta letteratura sulla tensione superficiale, di coefficienti di temperatura, e quindi anche di associazione, affatto anormali. Così P. Dutoit e L. Friederich [1] trovano per il coefficiente di temperatura valori che si allontano notevolmente dalla media, concludendone però che K = 2,12 non è una costante unica per tutti i corpi; la signorina J. Homfray e Ph. A. Guye [2] osservano quasi sempre valori più grandi di 2,121, fino a un massimo di 3,68, e, per dare la spiegazione di questo fatto, emettono, fra le altre, l'ipotesi di una di una dissociazione nella fase liquida. Anche P. Walden [3] nota, per alcuni corpi, coefficienti di temperatura (K) anormali, come appare da questa tabella:

Tristearina [4]

t	k	x	$M \times x$
57°.7-68°.8	6.21	0.203	178
68°.8-80°.6	5.86	0.218	194
80°.6-91°.8	5,90	0.216	192
91°.8-105°.5	5.49	0.240	214

(1) P. Dutoit et L. Friederich, Sur la tension superficielle de quelque liquide organique, Comptes rendus etc., *130*, 1900, pag. 327.

(2) J. Homfrai et P. Ph. A. Guye, Tensions superficielles et complexité moléculaire des corps actifs homologues, Journal de Chimie physique, *1*, 1903, pag. 505.

(3) P. Walden, Ueber einige abnorme Temperaturkoeffizionten der molekularen oberflächen Energie von organischen Stoffen, Zeitschr. f. physik. Chemie *75*, 1911, pag 555.

(4) Fonde transitoriamente a 55°; p. f. 71°.5 (Heintz).

Le molecole della tristearina sarebbero straordinariamente dissociate, e il peso molecolare aumenterebbe con la temperatura.

Th. Renard e Ph. A. Guye [1], dànno per l'anetolo i valori della tensione superficiale in un intervallo di temperatura comprendente anche lo stato sopraffuso del corpo. Manca però la determinazione di γ al punto di fusione. Riportiamo questi valori nella seguente tabella:

Anetolo

$r \times 10^5 = 1522$

t	h	δ	γ	$\gamma\,(Mv)^{2/3}$
8°.3	4.861	1.011	36.71	1019
41°.4	4.531	0.983	33.25	941
55°.2	4.401	0.971	31.89	910
81°.3	4.160	0.948	29.45	854

Anche secondo questi dati la tensione superficiale non è precisamente una funzione lineare della temperatura, sebbene le deviazioni siano più piccole di quelle osservate da noi.

VII.

Considerazioni generali.

Dall'insieme delle ricerche di cui viene riferito in questa prima Memoria, risulta evidente che alcune sostanze allo stato di sopraffusione presentano innegabilmente un andamento singolare, una discontinuità durante il raffreddamento, la singolarità esplicandosi in un rallentamento nel raffreddarsi stesso in vicinanza della temperatura corrispondente al punto di fusione; oltrepassato questo punto, per un intervallo più o meno grande di temperatura, il raffreddamento procede di nuovo in modo regolare. Questo fenomeno — che in onore dello scopritore proponiamo si chiami « fenomeno Moreschini » — non viene presentato, in modo così evidente, da tutte le sostanze sovraffuse, ma solo da alcune poche tra quelle da noi esami-

(1) Th. Renard et Ph. A. Guye, Mesures de tensions superficielles à l'air libre, Journal de Chimie physique, 5, 1907, pag. 81.

nate. Non possiamo però affermare che ciò non possa anche derivare dal fatto che il metodo di indagine non possieda la sensibilità necessaria, come sembrerebbe probabile per alcune considerazioni che svolgeremo tra poco, e che per conseguenza un metodo più sensibile non possa mostrare esser questa una proprietà generale della materia allo stato di sovraffusione : ad ogni modo, certo sarebbe che dalle diverse sostanze sovraffuse essa è presentata in grado notevolmento diverso. Su questo argomento ci proponiamo di portare in breve il nostro contributo sperimentale, adoperando, se sarà possibile, metodi più sensibili per la determinazione delle curve di raffreddamento. Abbiamo anche messo in rilievo come, tracciando le ordinarie curve di raffreddamento, il fenomeno non viene a mettersi in evidenza mentre appare manifesto modificando convenientemente nel modo da noi adottato il metodo grafico, cioè prendendo come variabili le temperature ed i tempi impiegati dalla colonna termometrica a percorrere successivi intervalli di temperatura : in altri termini riferendoci alle così dette curve differenziali.

Le sostanze che presentano in modo eminente il « fenomeno Moreschini », non hanno molta analogia fra di loro ; solo può dirsi che sono tutte sostanze organiche contenenti ossidrile : ma d'altra parte, sostanze perfettamente analoghe a quelle che presentano il fenomeno, non lo dànno affatto (acido acetico in confronto coll'acido formico). Relazioni tra le diverse proprietà fisiche delle sostanze impiegate ed il presentarsi del fenomeno Moreschini sembrerebbe non esistessero come risulterebbe dalla ispezione delle tabelle II e III ; ma è questione che merita di essere approfondita.

Come era da prevedersi singolarità perfettamente analoghe si hanno quando per una sostanza medesima si studiano le variazioni nel riscaldamento invece che nel raffreddamento : si ha, in vicinanza del punto di fusione, un'accelerazione nel riscaldamento stesso.

È però a parer nostro innegabile che, anche quando non si ha in modo evidente il fenomeno Moreschini, nondimeno, per la maggior parte delle sostanze studiate, delle leggere anomalie si manifestano sempre, o si manifestano a preferenza, nelle vicinanze della temperatura corrispondente a quella di fusione, sia nelle curve differenziali, sia in quelle integrali : le anomalie in tali casi si rivelano come leggere modificazioni nella curvatura, nella inclinazione delle curve, come piccole irregolarità. Studii eseguiti con maggior finezza

di metodi sperimentali potranno decidere se realmente sempre al punto di fusione si ha qualche anomalia, e se le differenze esistono sempre, ma solo si manifestano in grado differente, come aveva supposto il Moreschini. Ciò vale per il fenomeno del raffreddamento (e, come sembra naturale, anche per il calore specifico): per le variazioni nella densità e nei volumi proprio nessuna anomalia si manifesta intorno al punto di fusione.

Secondo abbiamo detto in un altro luogo, è facile il prevedere come le sostanze che presentano il « fenomeno Moreschini » debbono anche dar luogo a quel massimo nel calore specifico, scoperto per la prima volta dal Bruner e poi accertato da T. Gnesotto e dai suoi collaboratori; ed infatti le nostre previsioni si sono trovate pienamente in accordo colle esperienze da noi eseguite sull'anetolo e sull'acido acetico. Però, mentre, per l'esperienza di T. Gnesotto, tanto l'acetato sodico quanto il tiosolfato sodico presentano delle anomalie nel calore specifico, le corrispondenti singolarità non si hanno nelle curve di raffreddamento, ossia non si ha per queste due sostanze il « fenomeno Moreschini ». Questo fatto porterebbe quasi a supporre che ciò dipendesse dalla finezza minore del metodo del raffreddamento rispetto a quello del calore specifico; giacchè sembrerebbe, come già abbiamo messo in evidenza, che se si ha un massimo nel calore specifico, anche si debba avere un rallentamento nel raffreddarsi della sostanza. Le esperienze di maggior precisione, di cui abbiamo parlato, serviranno a decidere la questione.

Poichè le nostre indagini sui cambiamenti di volume delle sostanze sovraffuse, sia misurando direttamente le contrazioni avvenute durante il raffreddamento, sia misurando i cambiamenti di volume in funzione della temperatura, non hanno potuto mettere in evidenza nessuna singolarità, e le curve si presentano come perfettamente regolari, di nessuna singolarità essendovi accenno in vicinanza della temperatura di fusione, ne deriverebbe che nessuna speciale unione di molecole ha luogo, tale che importi cambiamenti di densità. Le esperienze sulla tensione superficiale, che portano anche a determinazioni approssimate di complessità molecolare, e che ad ogni modo sono sempre di un certo valore per giudicarne, quando si tratti della medesima sostanza a temperature differenti, ci dicono che qualche singolarità si presenta, specialmente per l'anetolo, in vicinanza del punto di fusione; e questa singolarità si esplicherebbe piuttosto nel

senso che la complessità molecolare si farebbe minore invece che maggiore. Nondimeno non riteniamo ancora sufficientemente estese le esperienze per poterne trarre conclusioni sicure, pure essendo certi che anomalie esistono in vicinanza del punto di fusione.

Non è molto facile di tentare una adeguata spiegazione del « fenomeno Moreschini » e, in genere, delle singolarità che le sostanze sovraffuse possono presentare in corrispondenza alla temperatura di fusione. Quella spiegazione invocata dall'Abegg, nel riferire sui lavoro del Moreschini, non ci sembra in nessun modo accettabile. Infatti vero è che il Rudberg aveva trovato che raffreddando delle leghe perfettamente liquide di piombo e stagno, ad esempio, si aveva una certa fermata nel raffreddamento a una temperatura dipendente dalla composizione iniziale della lega, e poi una seconda fermata, indipendente questa dal percentuale dei componenti. Ma la spiegazione che dà l'Ostwald di questi fenomeni presuppone sempre la separazione di sostanze solide, il che non avviene nei casi considerati dal Moreschini e da noi, giacchè noi sempre abbiamo rigettato ogni esperienza in cui apparisse una traccia di solidificazione; e d'altra parte alcune delle sostanze, come il timolo e l'anetolo, potevano restare a sè giorni e mesi senza che vi fosse il minimo accenno a solidificazione, sia a temperature molto inferiori a quella di fusione, sia a temperature ad essa vicine. Il « fenomeno Moreschini » starebbe in verità ad indicare una specie di tendenza alla cristallizzazione, quasi diremmo una cristallizzazione abortita, in seguito alla quale nel liquido sovraffuso si ha sviluppo dicalore.

Ma il fatto che il fenomeno è presentato in grado eminente da sostanze che si possono mantenere così facilmente, per tanto tempo a temperature così basse ed anche, del resto, così vicine al punto di fusione, allo stato di sovraffusione, indicherebbe che piccolo è il numero dei germi e piccola la velocità di cristallizzazione; onde, almeno pel timolo, non sembrerebbe probabile di ammettere che si formino dei germi ai quali sia dovuto il fatto del riscaldamento. Bisognerebbe invece supporre la formazione di numeros- germi invisibili che, pur non riuscendo a unirsi in germi di magi giori dimensioni, tali da diventare visibili e determinare la cristallizzazione, provocherebbero movimenti molecolari: sarebbe il movimento delle molecole che cercano di unirsi per formare i germi cristallini, quello che determina il riscaldamento della massa, senza

però che l'unione possa realmente avvenire, come mostrerebbe lo studio delle altre proprietà fisiche, che non parlerebbero, almeno per ora, in favore di una avvenuta associazione molecolare. Il fenomeno così interpretato, ci darebbe in un certo modo una misura dei movimenti delle molecole, quando tendono ad aggregarsi per formare germi cristallini, la cristallizzazione pur non potendosi poi per altre ragioni effettuare.

Noi ci proponiamo di indagare, e, se è possibile, di mostrare mediante lo studio di altre proprietà fisiche, che realmente in vicinanza del punto di fusione vi è nella massa liquida un maggior movimento molecolare, una maggiore mobilità delle molecole stesse. È sopratutto lo studio delle costanti termiche, di cui riferiremo in una prossima Memoria, quello che ci permetterà di affrontare il problema. Bene inteso che non tralasceremo quelle determinazioni che possano ancora illuminarci sulla complessità molecolare, sopra eventuali polimorfismi, sulla viscosità, ecc., ecc.

I fenomeni da noi studiati presentano analogie con quelli che offre l'acqua nelle vicinanze della temperatura di 4°; e su questa analogia presto ritorneremo, discutendo sulle varie interpretazioni che dei fatti relativi si è cercato di dare. Anche una certa somiglianza si ha col fenomeno dei cristalli liquidi, ed abbiamo in corso varie esperienze atte a stabilire se i liquidi che presentano il fenomeno Moreschini sono perfettamente isotropi alla temperatura di fusione, e se offrono qualche singolarità all'indagine ultramicroscopica.

VIII.

Riassunto.

In questa Memoria:

1°) si sono determinate, per molte sostanze allo stato di sovraffusione, le curve di raffreddamento con due metodi diversi, dei quali uno è quello solito a praticarsi, l'altro, quello differenziale, è più adatto a mettere in evidenza le singolarità che possono manifestarsi durante il raffreddamento;

2°) è stato mostrato, in modo irrefutabile, contrariamente all'opinione generalmente accettata, che alcune sostanze, allo stato di sovraffusione, mostrano, in vicinanza della temperatura di fusione,

un comportamento singolare, che si esplica in un rallentamento nel raffreddarsi, onde ne risultano discontinuità nelle curve differenziali di raffreddamento: a questo fenomeno viene proposto di dare il nome di « fenomeno Moreschini », in onore del chimico che lo scoprì;

3°) non tutte le sostanze alle stato di sovraffusione dànno luogo in modo evidente a tale fenomeno, e, per queste, le curve di raffreddamento risultano quindi regolari; qualche piccola anomalia però quasi sempre si osserva;

4°) per le sostanze che presentano il fenomeno in questione, furono determinate le contrazioni di volume durante il raffreddamento e le variazioni di volume misurate col metodo picnometrico e nessuna singolarità fu riscontrata con sicurezza alla temperatura del punto di fusione;

5°) si è accertato che le sostanze, le quali presentano il fenomeno del rallentamento, mostrano pure alla corrispondente temperatura un massimo nel calore specifico, mentre non sempre — col metodo sperimentale impiegato — si è potuto stabilire l'inverso;

6°) si è trovato che le sostanze che presentano le singolarità nelle curve di raffreddamento offrono singolarità nelle variazioni della tensione superficiale col variare della temperatura: singolarità, sulla natura delle quali non possiamo ancora giudicare e che si manifestano, in modo più o meno evidente, in vicinanza della temperatura di fusione;

7°) si è discusso, in base a considerazioni di indole molecolare, quale poteva essere la spiegazione delle singolarità presentate dalle sostanze studiate;

8°) si è esposto in qual modo si intende di proseguire in questo campo di ricerche aventi per oggetto le sostanze allo stato di savraffusione.

Pisa. Istituto di Chimica generale dell'Università — Settembre 1912

RICERCHE CON LA FENILIDRAZINA

Nota III di BERNARDO ODDO

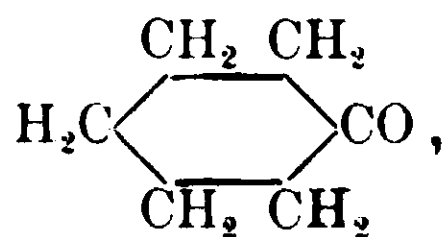
Velocità di reazione delle aldeidi e chetoni con la fenilidrazina.

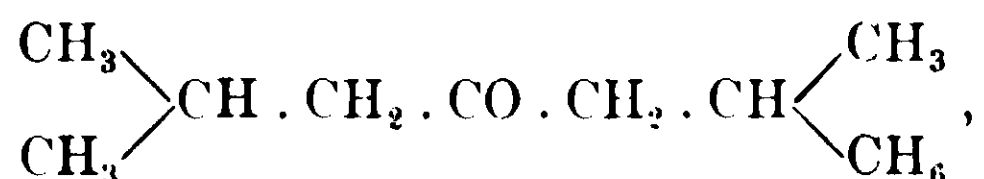
Intraprendendo lo studio della fenilidrazina anidra, una delle applicazioni che mi ero proposto di definire era di potere determinare la velocità di reazione fra detta base e le aldeidi ed i chetoni, per estenderla poi anche all'interessante campo degli zuccheri.

Sciogliendo infatti in fenilidrazina la benzaldeide e l'aldeide paratoluica, ho notato, fin dalle prime concentrazioni, una rimarchevole costanza per una molecola quasi la metà di quella teorica; l'aldeide salicilica invece, come ossialdeide, mi fornì degli abbassamenti del punto di congelamento ancora minori di quelli che competono per la molecola metà, e la paraldeide infine numeri corrispondenti alla formola trimera, conformemente a quanto si ammette riguardo alla sua inattività funzionale aldeidica.

Comportamento differenziale ho trovato pure fra i diversi chetoni: Mentre l'acetone ordinario fin dalle prime concentrazioni fornisce un peso molecolare uguale alla metà di quello teorico, l'acetofenone invece reagisce più lentamente, per cui il peso molecolare risulta dapprima quasi normale, per diminuire gradatamente in seguito.

Come l'acetone ordinario si comportano il dipropilchetone (butirrone): $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3$; il cicloesanone:

$$H_2C\left\langle\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}\right\rangle CO ,$$

ed i tre metilcicloesanoni: 0. — m. e p.; al comportamento invece dell'acetofenone si ricollega quello del propiofenone: $C_6H_5.CO.CH_2.CH_3$, ed anche quello del diisobutilchetone (valerone):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\Big\rangle CH . CH_2 . CO . CH_2 . CH\Big\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_6 \end{matrix} ,$$

fornendo quest'ultimo, per quanto formato a catene tutte e due grasse, ma ramificate, un peso molecolare quasi normale dapprima e non diminuendo che solo lentamente in seguito.

Ho pensato quindi che si potesse avere un criterio comparativo della funzionalità aldeidica o chetonica di un dato prodotto, impiegando concentrazioni equimolecolari delle diverse sostanze rispetto alla fenilidrazina e tenendo conto del fattore tempo di reazione per una data temperatura.

In questo modo si sarebbero dovute anche apprezzare piccole differenze di velocità di reazione, non solo per serie eterologhe ma anche omologhe, che possono sfuggire, come è evidente, mediante determinazioni crioscopiche.

Il campo molto esteso e non privo d'interesse verrà da me esplorato sotto questi aspetti e per corpi di varia natura non esclusi gli zuccheri, a cui ho già accennato. Nella presente Nota, oltre ad alcune determinazioni crioscopiche di aldeidi e chetoni in fenilidrazina anidra, riporto i risultati ottenuti, seguendo il concetto suddetto, nello studio di confronto di tre chetoni di costituzione ben nettamente diversa fra il loro, cioè l'acetone ordinario, l'acetofenone, ed il benzofenone.

I risultati con essi ottenuti dimostrano quanto ho detto.

Per l'acetone ordinario, la reazione che conduce alla formazione del fenilidrazone si completa in 40 minuti primi; per l'acetofenone occorre invece per una concentrazione equimolecolare un tempo più del quadruplo che per l'altro cioè 162'; per il benzofenone infine la reazione di condensazione si compie ancora molto più lentamente, e dopo 225' il peso molecolare è soltanto di poco diminuito dal normale.

Queste differenze già di per sè molto nette, acquistano maggiore espressione confrontando le curve che ne derivano per ciascuno dei chetoni studiati, riportando in un sistema di assi coordinati i tempi sull'ascissa e le temperature rispettive sulla ordinata, come si vedrà nella figura che riporterò qui appresso.

I.

Analisi termica.

A) *Sistema fenilidrazina ed acetone*

K crioscopica della fenilidrazina = 58.59

$CH_3 . CO . CH_3$ = 58.04

In questa, come nelle successive determinazioni, impiegai fenilidrazina anidra purificata di recente. Feci uso di un termometro a scala fissa (0° — 50°) diviso in decimi, ed al crioscopo, durante le esperienze, tenevo attaccato un dispositivo a corrente di idrogeno puro e secco.

Ebbi cura di compire ogni operazione per tutti gli acetoni, il più possibilmente alla medesima temperatura. I bagni di congelamento erano tenuti a temperatura di 4° o 5° inferiori a quelle del p. di fus. delle miscele; il bagno di fusione del prodotto congelato non superava i 22° essendo 19°.35 il p. di fus. della fenilidrazina anidra. Curava inoltre che il tempo d'immersione del crioscopo nei bagni di congelamento fosse sempre il più possibilmente lo stesso.

Conc °/₀	Temp. di cong.	Abb. term.	M	Tempo (in min. primi)
—	19°.28			
2,7613	15°.04	4°.24	38.15	dopo 15′
»	14°.08	5°.20	31.11	» 27′
»	13°.81	5°.47	29.57	» 40′
»	13°.81	5°.47	29.57	» 50′
»	13°.81	5°.47	29.57	» 60′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidrazina	Acetone	Fenilidrazina	Acetone
97.31	2.69	95.11	5.89

B) *Sistema fenilidrazina ed acetofenone.*

$C_6H_5CO . CH_3$ = 120.06.

—	19°.25			
5,0379	16°.51	2°.74	107.72	dopo 18′
»	15°.90	3°.35	88.11	» 41′
»	15°.52	3°.73	79.13	» 54′
»	15°.30	3°.95	74.72	» 67′

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M	Tempo
»	15°.08	4°.17	70.78	» 89′
»	14°.91	4°.34	68.01	» 108′
»	14°.72	4°.53	65.15	» 123′
»	14°.59	4°.66	63.34	» 141′
»	14°.51	4°.74	62.27	» 162′
»	14°.51	4°.74	62.27	» 177′
»	14°.52	4°.73	62.27	» 191′

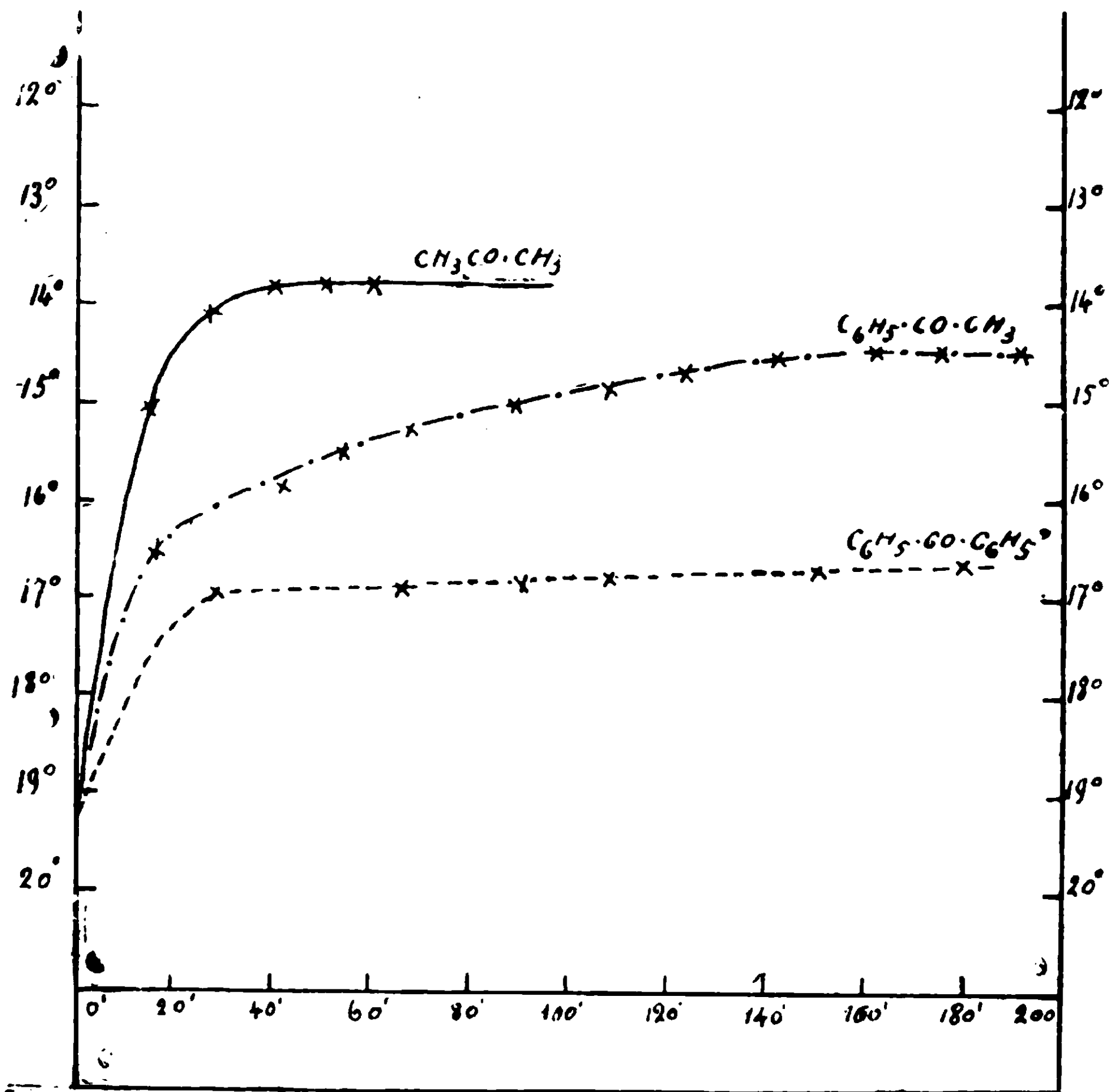
Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidrazina	Acetone	Fenilidrazina	Acetone
95.20	4.80	95.76	4.34

C) *Sistema fenilidrazina e benzofenone:*

$C_6H_5 . CO . C_6H_5 = 182.08$

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M	Tempo
—	19°.30			
7.7723	16°.91	2.29	190.53	dopo 28′
»	16°.89	2,41	188.95	» 65′
»	16°.85	2.45	185.86	» 90′
»	16°.80	2.50	182.15	» 118′
»	16°.73	2.57	177.19	» 150′
»	16°.69	2.61	174.47	» 180′
»	16°.67	2.63	173.14	» 225′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidrazina	Benzofenone	Fenilidrazina	Benzofenone
92.79	7.21	95.60	4.40

II.

Comportamento crioscopico delle aldeidi disciolte in fenilidrazina anidra.

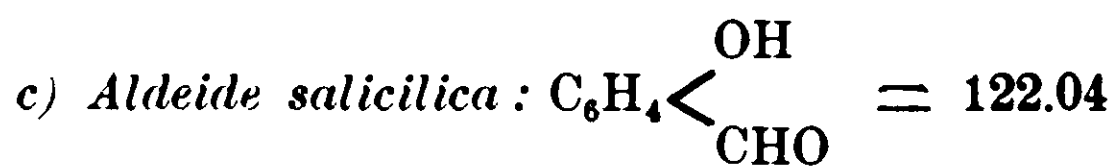
Per questa e le seguenti determinazioni usai la solita provetta Beckmann sempre con dispositivo a corrente di idrogeno puro e secco, e il termometro differenziale, che segnava i centesimi di grado. Le sostanze come nei casi precedenti vennero accuratamente purificate, poco prima di incominciare l' esperienza.

a) Aldeide benzoica: C_6H_5CHO=106.04

N. d'ord.	Conc. °/₀	Abbass. term.	M
1	0.1162	0°.136	58.68
2	0,4164	0°.540	45.17
3	0.6277	0°.812	45.29
4	1.0149	1°.262	47.11
5	1.1750	1°;606	42.86
6	1.6081	2°.249	41.89
7	2.3202	3°.081	44.12

b) Aldeide p. toluica: $C_6H_4<\begin{matrix}CHO\\CH_3\end{matrix} = 130.06$

N. d'ord	Conc. °/₀	Abbass. term.	M
8	0 1988	0°.220	52.94
9	0.4704	0°.503	54.79
10	0.6836	0°.771	51.94
11	0.8437	0°.833	59.34
12	1.0740	1°.175	53.55
13	1.3413	1°.433	54.84
14	1.9666	2°.025	56.90
15	3.0339	2°.905	61.17

c) Aldeide salicilica: $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix} = 122.04$

16	0.1654	0°.236	41.06
17	0.4639	0°.560	48.53
18	1.8615	2°.090	52.18

d) Paraldeide: $(CH_3 . CHO)_3 = 132.09$

19	0.2942	0°.148	116.46
20	0.4940	0°.253	114.40
21	1.0965	0°.524	122.60
22	1.4556	0°.698	122.18
23	2.6163	1°.208	126.89
24	3.5897	1°.574	133.62
25	5.0181	2°.177	135.05

Tutte le aldeidi cimentate, ad eccezione della paraldeide, appena venivano a contatto con la fenilidrazina, davano luogo ad un precipitato, che per agitazione e leggero riscaldamento non tardava a disciogliersi.

Tuttavia è da notare che volendo determinare anche per l'aldeide benzoica la velocità di reazione, confrontandola con quella dei suriportati chetoni e quindi facendo uso di concentrazioni molecoiari corrispondenti, ho osservato che il precipitato d'idrazone che si forma in un primo tempo, non arriva tutto a disciogliersi.

Mi riservo di ritornare su tali determinazioni facendo uso di concentrazioni minori per tutti.

III.

Comportamento crioscopico dei chetoni disciolti in fenilidrazina anidra.

a) Acetone: $CH_3 . CO . CH_3 = 58.04$

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	M
26	0.1748	0°.321	31.90
27	0.5353	1°.031	30.42
28	0.9500	1°.771	31.42
29	1.2956	2°.488	30.51
30	1.6941	3°.138	31.63
31	2.0681	3°.780	32.05

b) Dipropilchetone: $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3 = 114.11$

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	M
32	0.5031	0°.330	89.32
33	1.0866	0°.741	85.91
34	1.6211	1°.188	79.94
35	2.1674	1°.749	72.60
36	3.0173	2°.050	57.84
37	3.7964	3°.890	57.18

c) Valerone: $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CH.CH_2.CO.CH_2.CH{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = 142,14$

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	M
38	0.2470	0°.109	132.76
39	0.7054	0°.339	121.91
40	0.7305	0°.304	140.78
41	0.8281	0°.418	116.07
42	1.1655	0°.590	115.73

d) Acetofenone: $C_6H_5 . CO . CH_3 = 120,06$

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	M
43	0.9000	0°.430	120.30
44	1.5431	0°.798	113.29
45	2.1370	1°.149	108.97
46	2.7586	1°.531	105.56
47	4.0049	2°.191	107.09
48	5.2234	2°.999	102.04
49	6.3835	3°.668	101.96
50	7.6144	4°.485	99.47

e) Propiofenone : $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_3 = 134,08$

N. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	M
51	0.5635	0°.266	124.11
52	1.1520	0°.595	113.10
53	1.7024	0°.295	107.83
54	2.3066	1°.300	103.95
55	3.1061	1°.819	100.04
56	3.9357	2°.355	96.91
57	5.4914	3°.260	97.69

f) Cicloesanone : $H_2C\langle\begin{smallmatrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix}\rangle CO = 98,08$

58	0.4771	0°.572	48.86
59	0.9987	1°.121	42.19
60	1.5008	1°.835	47.91
61	2.0168	2°.288	41.65

g) o-Metilcicloesanone : $H_2C\langle\begin{smallmatrix} CH_2 - CH.CH_3 \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix}\rangle CO = 112,09$

62	0.6391	0°.446	83.95
63	1.1575	1°.001	67.75
64	1.7201	1°.476	68.27
65	2.2546	2°.011	65.68

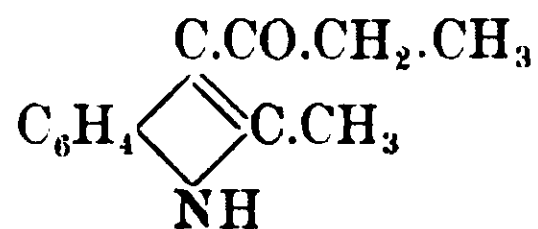
h) m-Metilcicloesanone : $H_2C\langle\begin{smallmatrix} CH.CH_3 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix}\rangle CO = 112,09$

66	0.6325	0°.683	54.25
67	1.2150	1°.315	54.13
68	1.7562	1°.760	58.46

i) p-Metilcicloesanone : $CH_3CH\langle\begin{smallmatrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix}\rangle CO = 112,09$

69	0.4410	0°.470	54.97
70	1.0728	1°.119	56.17
71	1.7236	1°.679	60.14
72	2.3973	2°.350	59.76
73	3.1244	3°.241	56.48
47	3.8198	3°.950	56.65

Ai suriportati chetoni potrei anche aggiungere l'α-metil-β-propionilindolo:

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C.CO.CH_2.CH_3 \\ \| \\ C.CH_3 \\ NH \end{matrix}$$

avendo pure per esso stabilito il comportamento in soluzione nella fenilidrazina anidra.

I risultati si trovano in un mio ultimo lavoro ([1]), nel quale descrivendo alcuni nuovi chetoni a nucleo indolico, ho voluto fissare che, per quanto mostrassero grande difficoltà di fornire il prodotto di condensazione con la fenilidrazina, conducono tuttavia a degli abbassamenti nel punto di congelamento che sono il doppio rispetto a quelli che competono per il prodotto chetonico, e quindi un peso molecolare che è circa la metà del teorico.

È questo un altro argomento che si presenta non privo di applicazioni pratiche, con l'uso della fenilidrazina come solvente, essendo numerosi i corpi che pur presentando funzionalità aldeidica o chetonica praticamente o non forniscono, o dànno solo difficilmente, il prodotto di condensazione.

Di ciò io pure intendo occuparmi in seguito, stabilendo sempre il tempo dentro il quale s'inizia e si completa la formazione del fenilidrazone per poter fissare, come è sperabile, delle relazioni tra il comportamento termico e le formole di costituzione dei diversi prodotti carbonilici disciolti in fenilidrazina anidra.

Pavia, Istituto di chimica generale dell'Università — Settembre 1913.

I cementi ottenuti dai calcari di Pontecentesimo.

Nota di D. BACHILLI.

In prosecuzione di quanto ho esposto in una nota precedente (*Gazz. chim. 1913, pag. 529*), riguardante le ricerche eseguite sulle marne dell'Umbria rispetto alla fabbricazione dei cementi, pubblicherò ora i risultati di alcune prove che si riferiscono ad altri materiali idraulici, ottenuti con miscele di calcare e marna, in cui entra, sebbene in piccola proporzione, anche l'argilla della tabella II (*loc. cit. pag. 530*).

([1]) Gazz. chim. ital., XLIII, II, 208 (1913).

Queste nuove ricerche sono state da me fatte principalmente per ottenere dei cementi a lenta, che pur avendo un modulo di idraulicità eguale o vicinissimo a 2, avessero una percentuale di silice un po' maggiore di quella presentata dai tipi già ottenuti soltanto con marna e calcare.

Le analisi eseguite su tutti i campioni hannno confermato l'ottima qualità dei medesimi, ed io non ne pubblicherò i dati, tanto più che corrispondono perfettamente a quelli delle materie prime mescolate e calcinate, e di cui è nota la costituzione. Essi infatti oscillano fra i valori limiti della maggioranza dei cementi, e cioè 19-25 % in SiO_2; 8-12 % in $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ e 60-66 % in CaO (V. *Laboratoriumsbuch für die Zementindustrie*).

Mi limiterò a esporre i risultati delle prove di presa e di resistenza, avuti su due cementi fatti con le seguenti miscele, e che hanno, a mio parere, la massima importanza.

I.

Marna: 69,50 — Calcare: 28.50 — Argilla: 2 — Modulo = 2,15.

Cottura eseguita nelle stesse condizioni precedenti

Presa: lenta normale

Peso di 1 litro = gr. 1300

Invariabilità di volume = perfetta

RESISTENZE

Età del provino	Alla trazione Pasta normale di cemento puro	Alla compress. Malta normale Cemento: 1 Sabbia: 3
Dopo 7 giorni	35 kg/cmq.	240 kg/cmq.

II.

Marna: 65 — Calcare: 30 — Argilla: 5 — Modulo = 2

Presa: lenta normale

RESISTENZE

Età del provino	Alla trazione		Alla compressione
	Cemento puro (acqua 29 %)	Malta normale (Acqua 9 %)	Malta normale
Dopo 7 giorni	43,35 (media di due prove)	17,1 (media di tre prove)	206 kg/cmq.
Dopo 28 giorni	50.50 (id.)	21 (id.)	264 kg/cmq.

Giova ricordare che queste prove furono fatte su campioni di cemento non ancora stagionati. È noto inoltre che le norme prescritte per le resistenze su saggi di malta normale sono le seguenti:

Età del provino	Alla trazione	Alla compress.
Dopo 7 giorni	12-16 kg/cmq.	180 kg/cmq.
Dopo 28 giorni	16-20 kg/cmq.	220 kg/cmq.

Questi risultati dimostrano esaurientemente che anche le argille della Valle Topina sono un ottimo correttivo delle marne e del calcare di quella regione, come io aveva preveduto, e che regolando opportunamente i componenti è possibile ottenere con quei materiali qualunque varietà e qualunque tipo di cemento, dal Grénoble al Portland il più perfetto.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

Le leghe ternarie di Nichel-Rame-Argento.

Nota di P. DE CESARIS.

1 tre sistemi binari che costituiscono il ternario Ni-Cu-Ag sono Ni-Cu, Ni-Ag, Cu-Ag.

Il diagramma di fusione delle leghe di Ni-Cu è stato studiato da Guertler e Tammann (¹), Kurnakow e Zemczuzny (²), e Tafel (³). Ni e Cu sono miscibili in tutti i rapporti allo stato liquido ed allo stato solido e la curva di fusione sale con continuità dal punto di lusione del rame a quello del nichel.

Il diagramma delle leghe di Ni-Ag è stato studiato da G. J. Petrenko (⁴). Secondo questo autore, Ni ed Ag non sono miscibili che limitatamente allo stato liquido: da 1484°, come viene ammesso da Petrenko, il punto di fusione del nichel viene abbassato a 1465° per aggiunta di circa il 3 °/₀ di Ag, e a 1465° si ha nel diagramma un tratto orizzontale corrispondente all'equilibrio invariante fra un solido due liquidi e vapore, il quale si estende fino a circa il 10°/₀ di Ni. Dal 10 al 0 °/₀ di Ni la curva di fusione scende rapidamente tino al punto di fusione dell' argento che coincide praticamente con l' eutettico.

Le leghe di Cu-Ag sono state oggetto di numerose ricerche (⁵).

Il diagramma di stato completo fu dato la prima volta da Friedrich e Leroux (⁶): esso consta di due rami di curva che si incontrano in un eutettico. Lungo i due rami di curva si separano cristalli misti ricchi di rame e cristalli misti ricchi di argento. Secondo Friedrich e Leroux la concentrazione di saturazione di questi cristalli misti corrisponderebbe rispettivamente a circa 1 e 94 °/₀ di argento; Osmond invece (loc. cit.) con ricerche microscopiche ha trovato 1 e 99 °/₀ come limiti di saturazione delle due serie di cristalli misti.

(¹) Zeit. Anorg. Ch. *52* 25 (1907).
(²) » » » *54* 149 (1907).
(³) Metallurgie *5* 348 (1908).
(⁴) Zeit. Anorg. Ch. *53* 213 (1907).
(⁵) Levol, Ann. Chim. phy. *36* 193 (1852): Roberts Austen, Prooc. R. Soc. (1875) 481; Heycock and Neville, Phil. Trans, Roy. Soc. A. *189* 25 (1897); Osmond, C. R. *124* 1234 (1897).
(⁶) Metallurgie *2* 293 (1907).

Lepkowski [1] ha studiato recentemente l'influenza della velocità di raffreddamento sulla composizione dei cristalli misti in due esempi, nelle leghe di Bi e Sn ed in quelle di Cu e Ag, ed ha trovato in quest' ultimo caso risultati concordanti con quelli di Osmond quando faceva raffreddare le leghe di Cu e Ag nel forno a gas, dopo avere spento la fiamma: però, con prolungate ricotture di leghe ricche di rame e di leghe ricche di argento, egli ha stabilito che il rame può sciogliere allo stato solido fino al 6 % di argento e l'argento fino al 5 % di rame.

Kurnakow, Puschin e Senkowsky [2] hanno determinato la conducibilità elettrica e la durezza delle leghe di rame e argento. Come è noto [3], la misura della conducibilità elettrica di una serie di leghe di due metalli permette di stabilire i limiti di miscibilità allo stato solido: nel caso di due metalli parzialmente miscibili allo stato solido e con semplice eutettico, il diagramma della conducibilità elettrica è rappresentato da due rami di curva che discendono dai valori dei metalli puri, e sono raccordati da un tratto orizzontale corrispondente all' intervallo di lacuna allo stato solido.

Per la durezza gli AA. russi trovano un diagramma che ha lo stesso andamento, con la sola differenza che, mentre la conducibilità del rame e dell'argento diminuisce per il fatto della formazione di soluzioni solide, la durezza invece cresce [4]. Le concentrazioni limiti delle soluzioni solide corrispondono ai punti di raccordo dei due rami di curva col tratto orizzontale nei due diagrammi di conducibilità e di durezza.

Da queste ricerche si ricavano come limiti di saturazione, per le leghe raffreddate nel modo solito, circa 5 e 94 % di argento, e, per le leghe ricotte, rispettivamente circa 7 e di nuovo 94 % di argento.

Per le leghe ottenute nelle mie esperienze, data la maniera di raffreddamento, da quel che precede si possono dedurre per le so-

(1) Zeit. Anorg. Chem. *59* 290 (1908).

(2) Zeit. Anorg. Chem. *68* 123 (1910).

(3) Guertler, Zeit. Anorg. Chem. *51* 397 (1906): *54*, 58 (1907); Zeit. Elektro. *13* 441 (1907); Kurnakow e Zemczuzny, Zeit. Anorg. Chem. *54*, 149 (1907).

(4) Come è noto, a questo aumento di durezza in relazione con la formazione di soluzioni solide è dovuto l'uso delle aggiunte di rame all'argento nella fabbricazione delle monete.

luzioni solide sature valori di concentrazione di circa 5 e 94 % di argento.

Malgrado le conoscenze attuali sui tre sistemi binari limiti comprendenti il ternario Ni–Cu–Ag, siano, come si vede, sufficientemente precise, pure, quando l'ho creduto opportuno, ho ripetuto le esperienze con alcune leghe binarie, affinchè le indicazioni di temperatura più sotto riportate fossero fra loro meglio confrontabili.

I risultati di queste esperienze sulle leghe binarie sono riportati nella tabella assieme con quelli sulle leghe ternarie.

A meglio chiarire i risultati sperimentali che saranno esposti più avanti, ritengo opportuno premettere alcune considerazioni sopra un diagramma schematico il quale abbia sostanzialmente le caratteristiche del sistema studiato. In fig. 1 è supposto che il sistema binario A B (Ni-Ag) presenti una estesa lacuna di miscibilità allo stato liquido, e che i soli solidi possibili siano A e B puri che si separano contemporaneamente nell'eutettico d; che in A C (Ni-Cu) si abbia miscibilità completa allo stato liquido ed allo stato solido ed il diagramma sia del tipo I di Roozeboom, ed infine che in B C (Ag-Cu) i due solidi possibili siano B e C puri che si separano eutetticamente in E.

Esclusa nel sistema ternario la possibilità di cristalli misti e di composti ternari, la supposizione più semplice che nel caso attuale possa farsi è quella espressa nello schema di fig. 1. Esistono due campi di separazione primaria, uno di cristalli misti (A C) ed uno di B; i due campi sono divisi da una curva limite de lungo la quale si separano contemporaneamente cristalli misti (A C) e B. Il campo di separazione primaria di (AC) è diviso in due parti dalla linea limite di lacuna fgh: i miscugli interni alla linea di lacuna allo stato fuso sono divisi in due strati liquidi, i miscugli esterni alla stessa linea sono costituiti da un liquido unico omogeneo.

Vediamo ora come procede la solidificazione dei miscugli nei diversi campi.

Se i miscugli del campo ACed fossero completamente miscibili allo stato liquido, la maniera di solidificare di essi si potrebbe facilmente dedurre conoscendo in ogni istante la composizione de

cristalli misti binari che si separano dal liquido ternario. Ammettendo che i solidi binari in equilibrio con i liquidi ternari abbiano la stessa composizione dei solidi binari in equilibrio con liquidi bi-

Fig. 1.

nari in cui il rapporto fra A e C sia lo stesso che nei liquidi ternari considerati, i successivi punti del cammino di solidificazione vengono ad essere le intersezioni delle rette che escono da B e si portano sul lato AC nei punti che dànno il rapporto tra A e C nei successivi liquidi ternari, con il fascio di rette che passano per il punto interno del triangolo che dà la composizione del miscuglio originario e per i punti del lato AC i quali dànno le composizioni che il solido binario va successivamente assumendo [1]. Il cammino verrebbe così ad essere una curva con la gobba rivolta verso C, cioè verso quello dei due componenti, A e C, che, aggiunto all'altro ne abbassa il punto di fusione. Questa curva parte dal punto che dà la composizione del miscuglio primitivo ed arriva sulla curva eutettica d e. Pervenuto il liquido sulla de, esso continua ora a solidificare separando cristalli misti (AC) e B muovendosi verso e.

[1] Sahmen e Vegesack, Zeit. Phys. Ch. 59 267 (1907).

La solidificazione termina quando il punto rappresentativo del liquido viene a trovarsi sull'intersezione con d e della retta che esce da **B** e incontra il segmento AC nel punto il quale dà la composizione dell'ultimo liquido binario che può coesistere con un solido binario in cui il rapporto fra A e C sia lo stesso che nel miscuglio ternario primitivo.

La presenza della lacuna di miscibilità allo stato liquido modifica però le deduzioni sopra esposte.

Nel campo di cui ci occupiamo, oltre a miscugli costituiti lungo tutto il periodo di solidificazione da una massa fusa omogenea, ne esistono di quelli che, o fin dall'inizio o per un certo intervallo durante la solidificazione, vengono ad avere la massa fusa costituita di due strati. Sono questi, oltre i miscugli compresi dentro la linea di lacuna liquida, anche gli altri che nel solidificare dànno origine a liquidi che pervengono sulla linea di lacuna stessa. Questi nel loro cammino di solidificazione hanno un tratto reale ed un tratto ideale che possono essere entrambi descritti con le stesse norme indicate sopra nel caso di assenza di lacuna di miscibilità, con l'avvertenza però che il tratto ideale nell'interno della lacuna non viene effettivamente descritto dal punto rappresentativo del liquido solidificante, ma che, invece di esso, la massa fusa divisa in due strati descrive due segmenti dei rami della linea di lacuna. Questi segmenti sono compresi tra il punto che rappresenta la composizione del liquido quando esso perviene sulla linea di lacuna e il suo coniugato, ed il punto rappresentante la composizione del liquido quando esso abbandona la linea stessa ed il suo coniugato [1].

Non tutti i tratti ideali dei cammini di solidificazione è necessario che abbiano un estremo su di un ramo della linea di lacuna e l'altro su l'altro ramo, ma può anche darsi che l'estremo di arrivo sia sullo stesso ramo su cui si trova l'estremo di partenza. Questo dipende dalla posizione speciale che può avere l'estremo di partenza e dalle proprietà caratteristiche del sistema che si studia.

Ammettendo, come fin qui ho fatto, che la cristallizzazione si compia attraverso a successivi stati di equilibrio, in maniera cioè che l'intero solido presente come corpo di fondo abbia la composizione corrispondente all'equilibrio, sono possibili tre specie di miscugli che durante la solidificazione vengono ad essere, per un certo

[1] Parravano e Sirovich, Gazz. Chim. *42* I (1912).

intervallo, costituiti di due strati liquidi: i miscugli nell'interno della linea di lacuna, ed allora i due strati liquidi che si originano vanno variando di composizione e di quantità finchè uno di essi scompare e la solidificazione continua nel modo che ho sopra detto; i miscugli esterni alla linea di lacuna, ma compresi fra la linea di lacuna, il lato AC e la congiungente il punto limite della linea di lacuna, g, con quel punto del segmento AC il quale indica la composizione del solido binario (AC) in equilibrio con il liquido ternario g, e allora durante la solidificazione si originano due liquidi che vanno variando di composizione e di quantità finchè uno di essi scompare e quello che resta si trova sull'altro ramo della linea di lacuna; i miscugli infine che, pur non compresi nei campi sopraindicati, vengono in un certo intervallo ad essere costituiti di due liquidi dei quali quello che resta dopo la scomparsa dell'altro insiste sullo stesso ramo della linea di lacuna sul quale il liquido è pervenuto. Nei primi due casi il cammino ideale ha gli estremi uno sopra un ramo ed uno sopra un altro della linea di lacuna, nel terzo caso gli estremi sono sopra uno stesso ramo della linea di lacuna.

La solidificazione dei miscugli del campo Bde non è influenzata affatto dalla presenza della lacuna liquida.

I miscugli di questo campo solidificano prima separando solo B, percorrendo cammini lungo rette che escono da B, e poi B + (AC) lungo la d e.

Nel diagramma nello spazio del nostro sistema dovremmo perciò incontrarci, andando dall'alto verso il basso, nelle seguenti superficie. Dapprima la superficie di inizio di solidificazione costituita da due parti che si incontrano lungo una curva di separazione secondaria che va dall'eutettico d all'eutettico e; sotto questa prima superficie un'altra su cui sarebbero contenute le temperature alle quali, nei miscugli che sono al di fuori della lacuna ma in un certo intervallo vengono ad essere costituiti da due liquidi, si ha formazione di due liquidi; ancora più in basso una superficie rigata su cui sono contenute le temperature alle quali i miscugli dell'area Ad e C iniziano la separazione di due solidi e che si raccorda da una parte all'orizzontale eutettica di A-B e dall'altra all'altra orizzontale eutettica di B-C, e infine una superficie elicoidale con la generatrice che si appoggia sulla perpendicolare per B e sulla curva eutettica de.

Sulle curve di raffreddamento dei miscugli dell'area AdeC si troveranno in parte due ed in parte tre gomiti, uno corrispondente

all'inizio di solidificazione, uno alla formazione di due liquidi, ed uno infine alla separazione di due solidi; nelle curve di raffreddamento dei miscugli dell'area Bde si troveranno invece sempre due gomiti, uno corrispondente all'inizio della solidificazione, ed un altro all'inizio della separazione di due solidi.

La parziale solubilità dell'argento nel rame (circa il 5 % come si è ammesso) porta con se la possibilità di esistenza di cristalli misti ternari (CuNiAg). Se si pensa alle difficoltà incontrate nello stabilire il limite di saturazione del rame con l'argento ed alle quali ho accennato in principio, si comprende come esse debbano essere anche maggiori quando si voglia stabilire la solubilità dell'argento nelle soluzioni solide di rame e nichel. Per questo e più ancora per il fatto che la zona di cristalli misti ternari, se pure esiste, non può essere che molto ristretta e quindi non può influenzare l'andamento della solidificazione altro che in un campo molto piccolo delle nostre leghe ternarie, non mi sono occupato di questa eventualità ed ho supposto di avere a che fare con cristalli misti binari. In un lavoro successivo sopra leghe nelle quali la probabilità di formazione di cristalli misti ternari è maggiore che non nel caso attuale, ritornerò sull'argomento ed accennerò alle modificazioni che la presenza di cristalli misti ternari introduce nei fenomeni di solidificazione di cui ho fin qui discusso.

Le esperienze sono state eseguite in forno a carbone modello Tammann. Le leghe venivano fuse in crogiuoli tubolari di porcellana di Berlino: durante tutta la durata dell'operazione passava nella provetta di porcellana una lenta corrente di azoto.

La misura delle temperature era fatta con un termoelemento Pt, PtRh ed un galvanometro Siemens. La lettura si faceva di dieci in dieci secondi.

Il nichel era della casa de Haën e conteneva 99,2 % di Ni, il rame conteneva 99,92 % di Cu, l'argento era della casa Kahlbaum.

Non sono state preparate tante leghe quante sono le esperienze; ma da ogni lega iniziale di 20 gr. se ne sono preparate tre o quattro altre, a seconda dei casi, con opportune aggiunte.

I risultati delle esperienze sono riassunte nella tabella che segue nella quale, come ho già detto, sono anche contenuti i dati riguardanti numerose leghe binarie limiti che ho studiato tutte le volte che ho creduto opportuno di farlo per rendere i miei valori meglio paragonabili fra loro. La numerazione delle leghe è quella degli appunti di laboratorio.

N. d'ordine	Compos. in percento in peso			Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature di formazione di due liquidi	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificaz.
	Ag	Cu	Ni				
1[a]	90	0	10	1435°	—	874°	780°
1	80	10	10	1345	—	—	—
2	70	20	10	—	—	825	780
3	60	30	10	—	—	800	780
4	50	40	10	1180	—	790	780
5	40	50	10	1130	—	790	780
6	30	60	10	1105	—	787	780
7	20	70	10	1085	—	782	—
8	10	80	10	1112	—	785	—
8[a]	0	90	10	1130	—	—	—
9	80	0	20	1435	—	—	962
10	75	5	20	1395	—	910	—
11	70	10	20	1370	—	882	780
12	65	15	20	1360	—	850	778
13	60	20	20	1340	—	822	780
14	55	25	20	1315	—	812	780
15	50	30	20	1292	—	803	780
16	45	35	20	1275	—	795	780
17	40	40	20	1245	—	790	780
18	30	50	20	1200	—	790	780
19	20	60	20	1175	—	790	—
20	10	70	20	1170	—	785	—
21	5	75	20	1175	—	785	—
22	0	80	20	1180	—	—	—
23	30	45	25	1235	—	794	—
24	25	50	25	1208	—	795	—
25	20	55	25	1204	1190°	795	—
25[a]	70	0	30	1435	—	—	—
26	60	10	30	1375	—	885	780
27	50	20	30	1345	—	840	780
28	40	30	30	1302	—	820	780
29	30	40	30	1275	—	800	785
30	20	50	30	1232	—	800	—
31	10	60	30	1220	—	795	—
32	5	65	30	1210	—	790	—
33	0	70	30	1220	—	—	—
34	15	50	35	1248	1205	794	—
35	5	60	35	1245	1229	792	—
36	0	65	35	1248	—	—	—
37	60	0	40	1435	—	—	960
38	55	5	40	1402	—	920	—
39	50	10	40	1378	—	890	782
40	45	15	40	1370	—	865	784

N. d'ordine	Compos. in percento in peso			Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature di formazione di due liquidi	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificaz.
	Ag	Cu	Ni				
41	40	20	40	1350°	—	842°	785°
42	35	25	40	1340	—	822	780
43	30	30	40	1320	—	815	780
44	25	35	40	1300	—	810	780
45	20	40	40	1292	—	808	—
46	15	45	40	1274	—	800	—
47	10	50	40	1260	1238°	796	—
48	5	55	40	1255	1227	794	—
49	0	60	40	1270	—	—	—
50	50	0	50	1435	—	—	960
51	45	5	50	1405	—	920	—
52	40	10	50	1380	—	890	780
53	35	15	50	1370	—	870	780
54	30	20	50	1352	—	840	780
55	25	25	50	1340	—	820	780
56	20	30	50	1325	—	815	780
57	15	35	50	1310	—	810	—
58	10	40	50	1298	—	812	—
59	5	45	50	1292	1274	800	—
60	0	50	50	1290	—	—	—
61	40	0	60	1435	—	—	962
62	35	5	60	1408	—	920	775
63	30	10	60	1385	—	890	765
64	25	15	60	1370	—	865	780
65	20	20	60	1355	—	838	775
66	15	25	60	1340	—	825	780
67	10	30	60	1335	1329	818	—
68	5	35	60	1335	1318	812	—
69	0	40	60	1345	—	—	—
70	30	0	70	1435	—	—	962
71	25	5	70	1412	—	920	—
72	15	15	70	1375	—	865	—
73	5	25	70	1362	1341	825	—
74	0	30	70	1370	—	—	—
75	20	0	80	1435	—	—	961
76	15	5	80	1415	—	920	—
77	10	10	80	1396	1391	880	—
78	5	15	80	1385	1370	—	—
79	0	20	80	1395	—	—	—
79[a]	10	0	90	1435	—	—	—
80	5	5	90	1420	1411	—	—
81	0	10	90	1425	—	—	—

Le temperature iniziali di solidificazione sono riportate nel diagramma triangolare della figura 2 dove sono state disegnate alcune isoterme: da 1425° a 1100° di 25° in 25°, da 1100° a 800° di 100° in 100°.

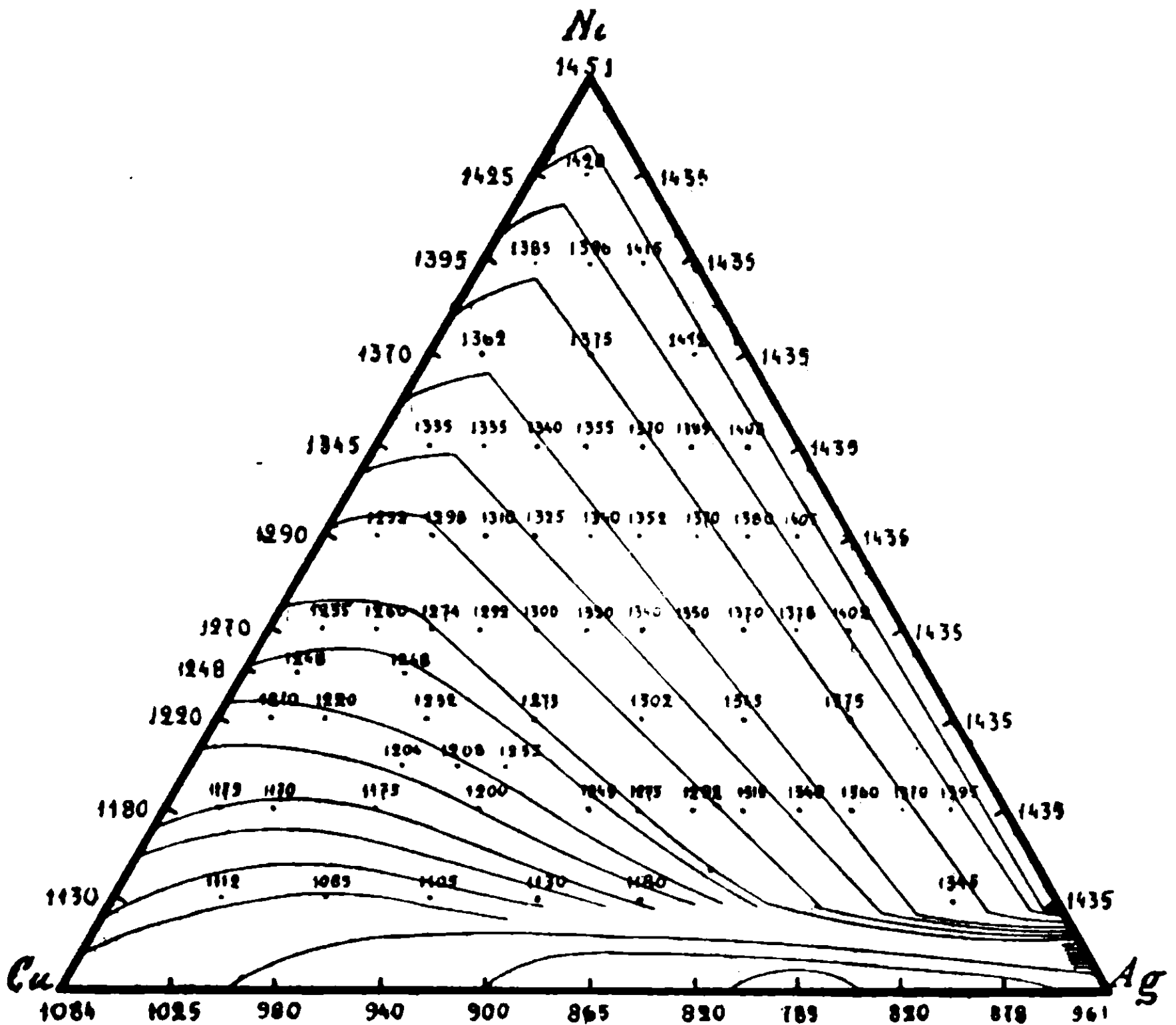



FIG. 2

I miscugli contenuti nell'interno della lacuna liquida, quando iniziano la solidificazione, sono scissi in due strati di cui le composizioni sono date da due punti coniugati della linea di lacuna. La retta che congiunge due punti coniugati e che si chiama retta di coniugazione dà le composizioni di tutti i miscugli ternari che quando incominciano a solidificare si scindono negli strati liquidi rappresentati dagli stessi punti coniugati; perciò tutti i miscugli appartenenti ad una stessa retta di coniugazione debbono iniziare la solidificazione ad una stessa temperatura. Questo significa che i tratti di isoterma che attraversano la lacuna liquida sono in linea retta.

Parravano e Viviani (¹) fondandosi su questo fatto hanno suggerito una via che può portare a delimitare la linea di lacuna liquida. Essi hanno proposto di determinare le curve di raffreddamento di un buon numero di miscugli contenuti nel campo della lacuna e stabilire così la direzione delle rette che congiungono i liquidi coniugati. Sperimentando allora con miscugli che stanno sulla direzione di queste rette, là dove si trova che la temperatura iniziale di solidificazione incomincia a salire o a discendere, si è al limite della lacuna di miscibilità.

La variazione brusca che la direzione delle isoterme subisce in corrispondenza della linea di lacuna risulta nel nostro caso abbastanza evidente, per modo che per un discreto tratto la linea limite viene ad essere con sufficiente precisione delineata. L'accrescere il numero delle determinazioni sperimentali non avrebbe portato nel caso che ci interessa nessun vantaggio sostanziale, date le tempera ture alte a cui si lavora alle quali differenze di 5-10 gradi possono rientrare nei limiti di errore del metodo di ricerca.

I punti angolari delle isoterme sono i punti della linea di lacuna. Questi punti angolari sono messi nel diagramma nettamente in evidenza perchè la posizione ad essi assegnata poco può differire dalla posizione reale.

Più difficile è stabilire gli ultimi tratti dei rami della linea di lacuna e l'incontro di essi nel punto critico. Dall'andamento generale delle isoterme si può dedurre con probabilità che la lacuna si spinga fin verso il 50-55 % di Cu.

D'accordo con quel che si verifica nel sistema binario Ni—Ag dove la curva di fusione scende rapidamente da 1435° a 961° nell'intervallo tra **90** e **100** di Ag, la superficie di solidificazione primaria verso il lato Cu—Ag si abbassa rapidamente, in uno stretto intervallo di concentrazione, dalla linea limite della lacuna, a cui corrispondono temperature sempre notevolmente alte, sul ramo di curva di separazione dell'argento nel sistema binario Cu—Ag.

Il disegno delle isoterme è interrotto in questa zona per evitare sovrapposizione di linee.

In tutta l'area del triangolo sono sempre le soluzioni solide ricche id nichel che si separano per prime: manca completamente la super-

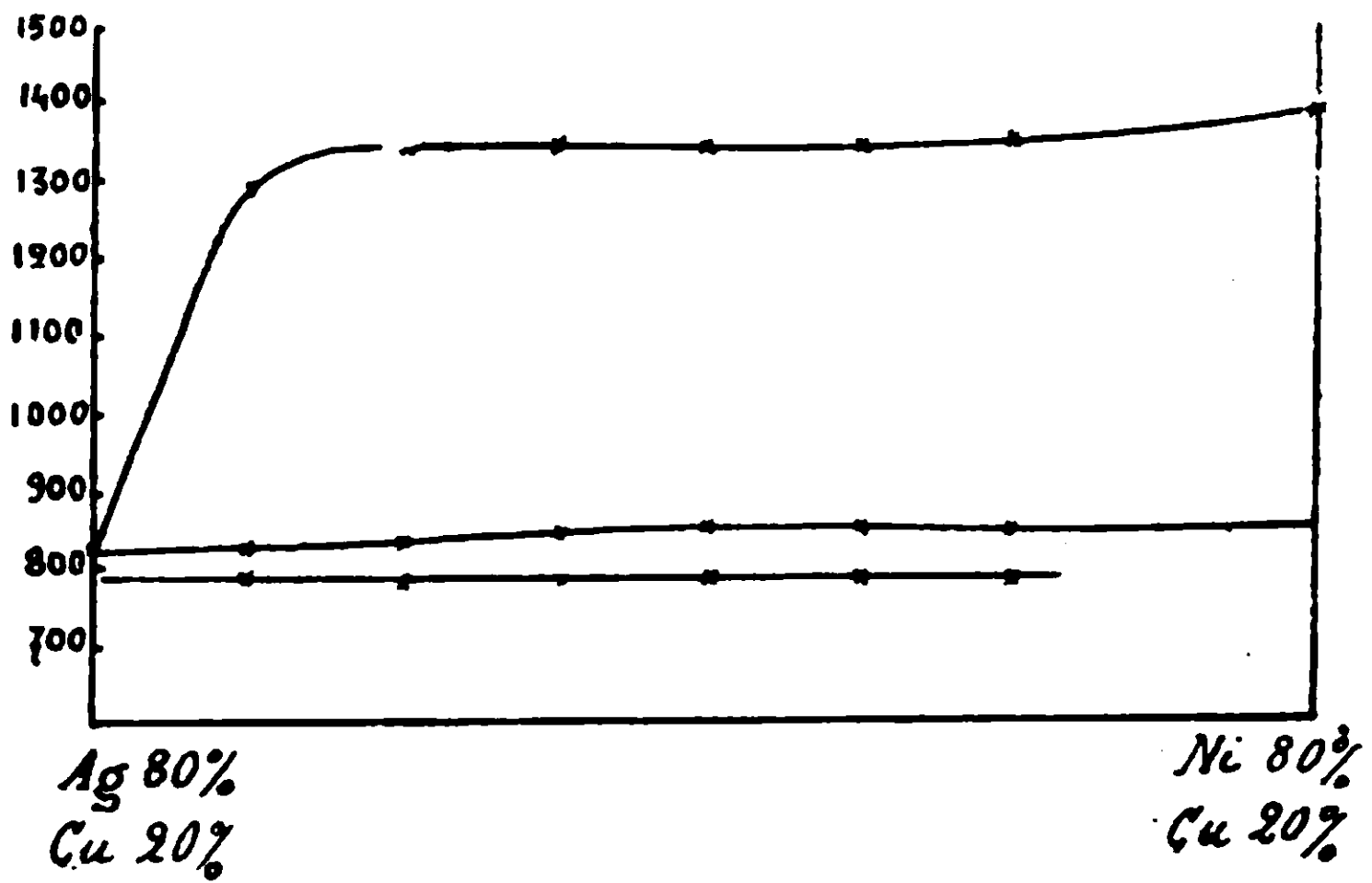
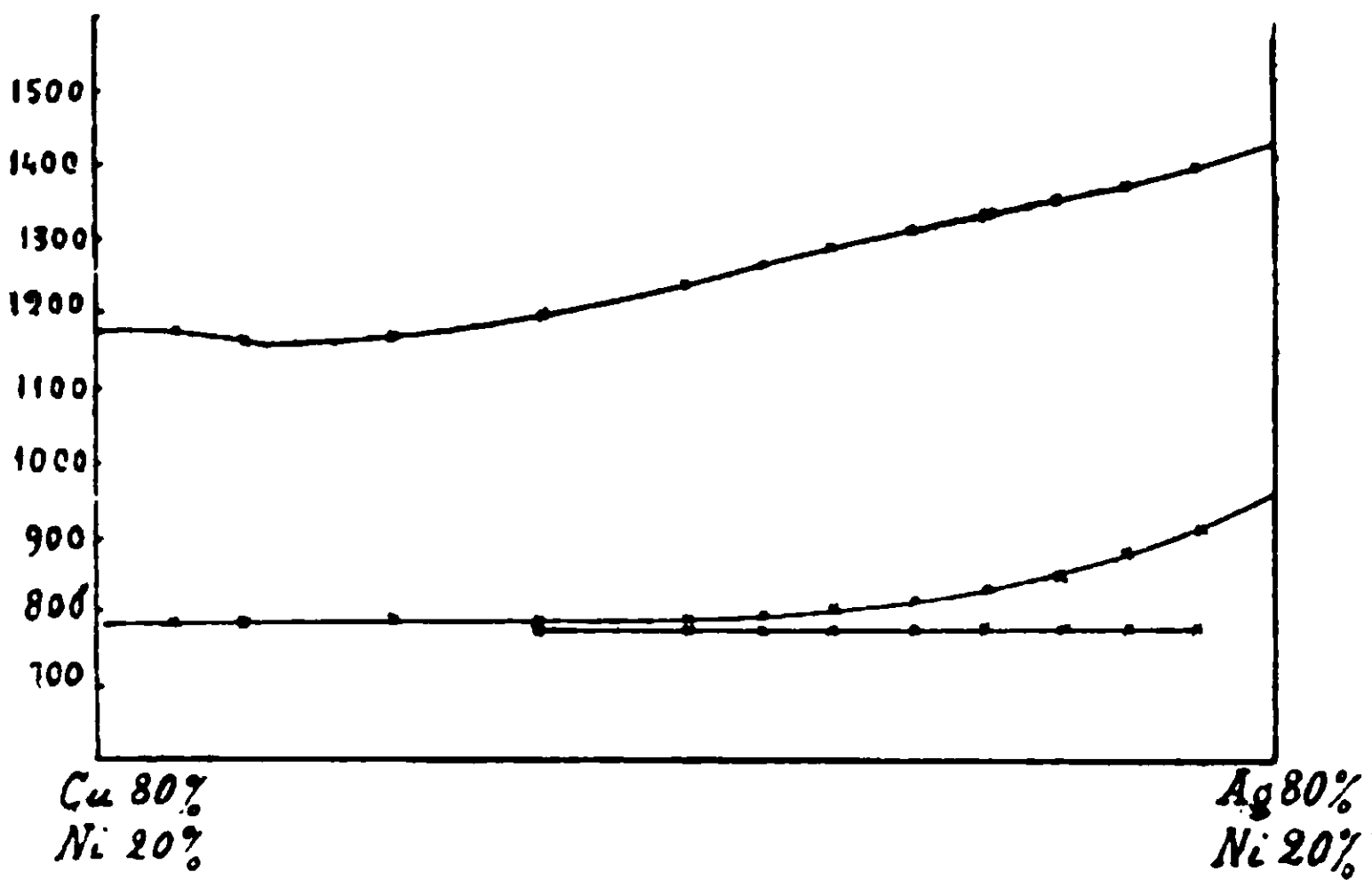
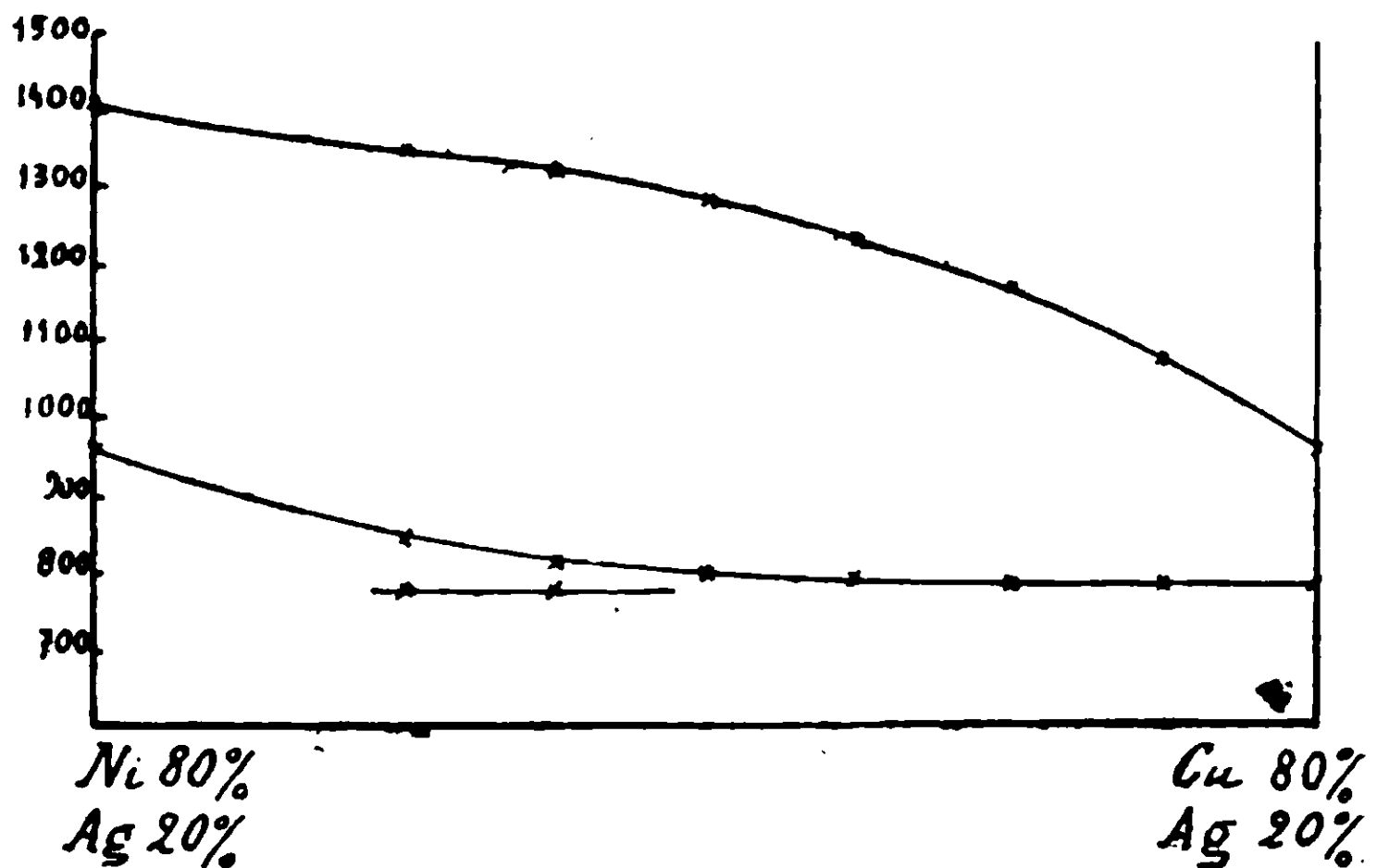
(¹) Gazz. Chim. it. *40* II 445 (1910).

ficie di separazione primaria dell'argento. Perciò manca pure la curva eutettica, e tutti i miscugli, dopo aver separato soluzione solida di nichel e rame, pervengono sul ramo di separazione dell'argento (più propriamente dei cristalli misti di Cu in Ag).

La separazione dell'argento continua lungo questo ramo, mentre la composizione del liquido si sposta verso l'eutettico binario Cu—Ag al quale spetta il punto di fusione più basso di tutto il sistema ternario.

Se la solidificazione avvenisse in modo che la composizione delle soluzioni solide di nichel e rame fosse in ogni istante quella che nelle condizioni di equilibrio dovrebbe avere il solido in equilibrio col liquido coesistente, la solidificazione dovrebbe essere terminata prima di arrivare alla temperatura dell'eutettico binario. Ma se questo non succede ordinariamente nelle leghe binarie, tanto meno era da aspettarsi che potesse essere nel caso di leghe ternarie come quelle qui studiate, dove la divisione in due strati liquidi, che si verifica in una zona molto estesa dell'area del triangolo, rende inevitabilmente molto più difficile nelle leghe binarie la omogenizzazione delle soluzioni solide che vanno successivamente separandosi.

Perciò molte delle leghe studiate, e specialmente si trovano fra esse quelle che durante la solidificazione si scindono in due liquidi, presentano un arresto in corrispondenza dell'eutettico binario Cu—Ag, arrivano cioè su questo eutettico e qui finiscono di solidificare.

Per dare un' idea della posizione e della forma della superficie di separazione secondaria, in fig. 3, 4, 5 riporto tre sezioni attraverso al diagramma nello spazio tagliate parallelamenle ai tre lati del triangolo e corrispondenti a miscugli che contengono il 20 °/₀ rispettivamente di rame, di nichel e di argento.

Tutte e tre le sezioni tagliano per un lungo tratto la superficie di lacuna liquida: dove termina l'intersezione con questa e incomincia l'intersezione con la superficie iniziale di solidificazione si può stabilire con precisione solo per la sezione riportata in fig. **3**. Per le sezioni riprodotte in fig. 4 e 5 questo non è possibile, come ho già detto avanti. Sarebbe stato più giusto segnare a tratto l'intersezione con la superficie di lacuna, perchè i miscugli contenuti su di essa sono divisi in due strati, e quindi non sono i liquidi che hanno le composizioni corrispondenti ai valori di ascissa dei punti di detta intersezione quelli che iniziano la solidificazione alle temperature delle ordinate corrispondenti; siccome però non era possibile stabilire in tutte e tre le sezioni il tratto spettante alla superficie di lacuna e quello alla superficie di fusione, le intersezioni sono segnate senz'altro continue.

In tutte e tre le sezioni, come si vede, compare in un certo intervallo l'arresto eutettico a 788°. Questo arresto è stato trovato quasi esclusivamente in leghe di cui si può con certezza dire che appartengono alla zona nella quale si ha divisione in due strati liquidi. Questo conferma quel che ho detto avanti circa la maggiore difficoltà che i due strati oppongono alla omogenizzazione delle soluzioni solide che si separano.

Lo studio microscopico ha confermato pienamente i risultati dell'analisi termica. I soli costituenti che si rivelano nelle leghe sono soluzione solida di (Ni Cu), argento, e eutettico argento-rame.

La fig. 1 riproduce la struttura dello strato ricco di Ni della lega **64** (attacco con soluzione cloridrica di cloruro ferrico). Vi si vedono grosse masse di soluzione solida con qualche cristallino di argento qua e là, e una piccola quantità di eutettico (la parte più attaccata e perciò scura).

La fig. 2 riproduce la struttura dello strato ricco di Ag della lega 67 (attacco idem.). La microfotografia è fatta in vicinanza della linea di divisione fra i due strati; perciò oltre l'argento e l'eutettico binario vi si trovano delle masse di soluzione solida di Ni-Cu [1].

La fig. **3** è della lega 8 (attacco idem.): oltre la soluzione so-

[1] Nella riproduzione la fotografia ha perduto molto della sua evidenza. La soluzione solida (Ni-Cu) è la massa ovale che stà quasi nel centro con contorno nettamente delimitato.

lida ricca di rame e che costituisce la massima parte della lega, si vedono pochi cristalli di argento primario e eutettico Ni-Cu.

La fig. 4 infine è della lega 4 (attacco id.): qui l'eutettico Cu-Ag (in chiaro) è il costituente principale.

Sebbene la presenza nelle leghe solide di due strati nettamente delimitati non possa essere messa in relazione con la presenza di due strati nelle leghe liquide, potendo essi formarsi durante la solidificazione anche da una lega liquida completamente omogenea, pure non v'ha dubbio che, nel caso in cui la differenza fra i pesi specifici dei vari costituenti non sia molto forte, la probabilità di formazione di due strati è maggiore se la divisione vi è già nella lega fusa. Perciò la presenza o meno di una divisione netta in due strati di composizione diversa nelle leghe solidificate può nel caso nostro servire a dare indicazioni sulla posizione della linea di lacuna liquida.

Ho trovato infatti che vi è una diretta corrispondenza tra la posizione della linea limite della lacuna, quale si deduce dalle isoterme, e la presenza di due strati nelle leghe solide. Le leghe sicuramente comprese nella lacuna risultano tutte costituite di due strati, mentre quelle verso il vertice Cu, e sicuramente esterne ad essa, sono omogenee. Così la lega 17 è costituita di due strati, mentre la 18 è omonenea e la 30 e la 34 hanno un piccolissimo strato ricco di nichel, mentre la 25 e la 31 sono omogenee.

Roma, Istituto chimico della R. Università.

Solfati anidri.

$CoSO_4$ con Li_2SO_4, Na_2SO_4, K_2SO_4

Nota VI di G. CALCAGNI e D. MAROTTA.

Il solfato di cobalto, $CoSO_4$, forma con i solfati dei metalli alcalini sali doppi idrati e anidri corrispondenti a tipi diversi: Schönite, Leonite, Astracanite, Löweite, Langbeinite, Glauberite, Vanthoffite.

$(NH_4)_2SO_4 . CoSO_4 . 6H_2O$, cristalli rossi monoclini, fu ottenuto da Krickmeyer (¹) e da J. Müller (²).

$3CoSO_4 . 2(NH_4)_2SO_4$, cristalli cubo-ottaedrici cremisi, molto idratabili, fu ottenuto riscaldando $CoSO_4$ o un sale di cobalto nel bisolfato di ammonio da M. Lachaud e Ch. Lepierre (³).

$CoSO_4 . Na_2SO_4 . 4H_2O$ e $CoSO_4 . Na_2SO_4 . 2H_2O$ furono ottenuti da J. Koppel determinando l'equilibrio tra i due sali a 40° (⁴).

$CoSO_4 . K_2SO_4 . 6H_2O$, cristralli rossi monoclini, fu preparato da Thomson (⁵) per cristallizzazione dei due sali.

$CoSO_4 . K_2SO_4$, cristalli tetraedrici violetti a caldo e rosso-violietti a freddo, fu ottenuto fondendo i due sali nel rapporto molecolare 1 : 1 da F. R. Mallet (⁶); il quale in modo perfettamente identico preparò anche l'altro sale $2CoSO_4 . K_2SO_4$ (⁷).

Il solfato di cobalto forma inoltre sali doppi anche con quelli di Rb e Cs: $CoSO_4 . Rb_2SO_4 . 6H_2O$, $CoSO_4 . Cs_2SO_4 . 6H_2O$, cristalli rossi monoclini, che furono preparati da Tutton (⁸). Infine esistono solfati doppi e tripli contenenti cobalto, metalli alcalino-terrosi e alcalini.

Il solfato di cobalto si conosce sia anidro che idrato con 1, 4, 5, 6, $7H_2O$; anidro si è ottenuto sotto due forme cristalline, ottaedrica e monoclina. M. Klobb (⁹) l'ottenne ottaedrico fondendolo nel solfato ammonico; M. Lachaud e Ch. Lepierre (l. c.) l'ottennero ottaedrico fondendolo nel bisolfato ammonico e monoclino in presenza di eccesso di acido solforico; perciò può anche essere isomorfo con

(¹) Zeit. f. anorg. Ch. 1894, *21*, 53.
(²) P. A. *96*, 140; Jahresb. 1855, 152.
(³) Bull. (3) 7 (1892), 600.
(⁴) Zeit. f. phys. Ch. *52*, 385.
(⁵) B. 1877, *10*, 1763.
(⁶) J. Chem. Soc. *81*, 1546; Proceedings 118, 198.
(⁷) Proceedings Ch. Soc. *15*, 227.
(⁸) J. Chem. Soc. *69*, 344.
(⁹) C. r. 1892. CXIV, 836.

Li_2SO_4, il quale, come abbiamo detto in altro luogo, cristallizza in una modificazione cubica che si trasforma in una monoclina.

Il punto di fusione di $CoSO_4$ non si è potuto determinare in nessun modo, poichè si decompone a temp. relativamente bassa. K. Friedrich [1] trovò come temperature di decomposizione 880°; noi abbiamo constatata la stessa cosa. L'estrapolazione degli ultimi punti delle curve di fusione, i quali si trovano tutti su linee rette, conduce a temperature di fusione del $CoSO_4$ notevolmente diverse.

Le condizioni in cui si svolgono le esperienze e le norme tenute sono identiche a quelle seguite nei precedenti lavori. Le curve furono descritte con un pirometro registratore di cui abbiamo detto altrove.

Data la troppo bassa temperatura di decomposizione di $CoSO_4$ non è stato possibile andare oltre il 25 % di solfato alcalino.

I diagrammi sono piuttosto complicati, specialmente quello di $CoSO_4$ — K_2SO_4, per i numerosi fenomeni che hanno aumentato le difficoltà di intepetrazione.

Sistema $CoSO_4$ — Li_2SO_4

I risultati sono raccolti nella tabella I e nel diagramma fig. 1.

TABELLA I.

Li_2SO_4 % in peso ✓	$CoSO_4$ % iu poso ✓	Mol. % di Li_2SO_4	Mol. % di $CoSO_4$	Temp. iniziale di cristallizzaz. ✓	Temp. eutettica ✓	Temp. di trasformaz. di Li_2SO_4 ✓
100	0	100	0	856°	—	585°
95	5	96,40	3 60	835	—	580
90	10	92,69	7,31	810	—	575
85	15	88,87	11,13	780	—	570
80	20	84,92	15 08	745	590°	570
75	25	80,86	19,14	700	585	570
70	30	76,66	23,34	650	595	570
65	35	72,34	27.66	600	—	565
63	37	71.04	28,96	—	595	—
60	40	67,86	32,14	600	—	—
55	45	63,30	36,70	645	595	—
50	50	58,47	41.53	690	595	—
45	55	53,54	46,46	730	590	—
40	60	48,43	51,57	770	595	—
35	65	43,13	56,87	810	595	—
30	70	37,64	62 36	835	595	—
25	75	31,94	60,06	decomp.	595	—
0	100	0	100	?	—	—

[1] Metallurgie, 7, 323.

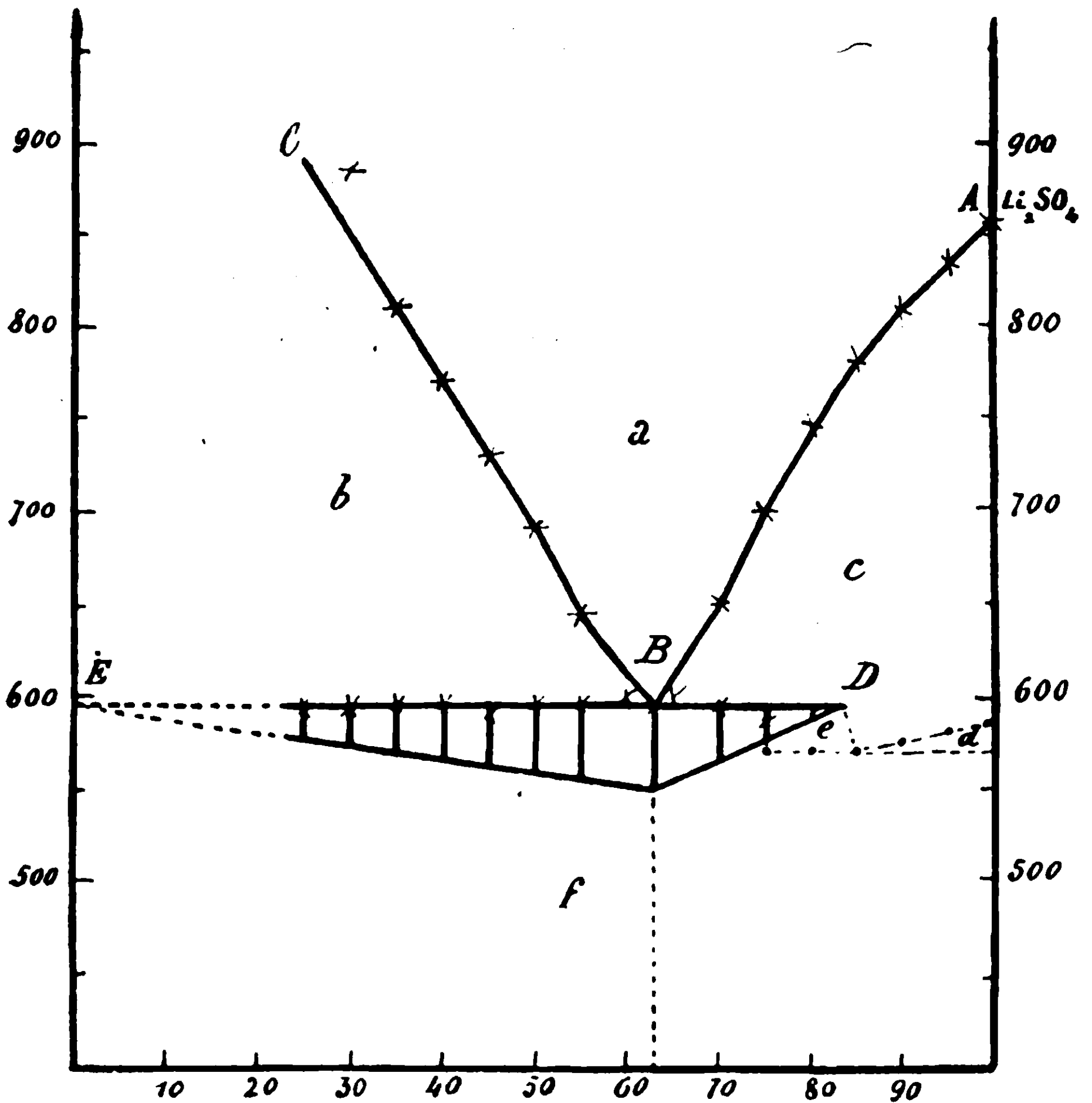



Fig. 1

Il solfato di litio, come al solito, non forma alcun composto col solfato di cobalto. Questo abbassa, con l'aumentare della sua concentrazione, il punto di fusione di Li_2SO_4 fino alla temperatura di 595°, temp. eutettica, alla quale cristallizza un miscuglio di 63 % Li_2SO_4 e 37 % $CoSO_4$. Da questo punto la curva di fusione risale in modo molto regolare fino alla temperatura in cui per la decomposizione di $CoSO_4$ non fu più possibile seguirla.

Questo diagramma differisce da quelli già descritti con solfati di altri metalli bivalenti anzitutto perchè la fermata eutettica non apparisce in tutti i miscugli e poi perchè il punto di trasformazione di Li_2SO_4 è abbassato. Dunque il solfato di litio con quello di co-

balto forma cristalli misti tra le concentrazioni 100 % e 83 % circa Li_2SO_4. È probabile che non se ne formino ad altra concentrazione, poichè le durate delle fermate eutettiche nei miscugli possibili portano alla conclusione che l'eutettico si ritrova anche in quei miscugli tra 0 e 25 % Li_2SO_4, che non sono stati esaminati.

Allo scopo di evitare confusione, nel disegno i punti di trasformazione di Li_2SO_4, che non appariscono su tutte le curve, sono indicati con punti pieni e sono riuniti con una linea tratteggiata.

Dunque il diagramma risulta delle seguenti parti:

a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
b) » d'equilibrio tra $CoSO_4$ primario e fase liquida:
c) » d'esistenza delle soluzioni solide c.
d) » d'equilibrio tra soluz. solide c e β-Li_2SO_4 — $CoSO_4$
e) » » » » » c e α-Li_2SO_4 — $CoSO_4$
f) » d'esistenza di β-Li_2SO_4 — $CoSO_4$.

Sistema $CoSO_4$ — Na_2SO_4

I risultati sono raccolti nella tabella II e nel diagramma fig. 2.

TABELLA II.

Na_2SO_4 % in peso	$CoSO_4$ % in peso	Mol. % di Na_2SO_4	Mol. % di $CoSO_4$	Temp. iniziale di cristallizzaz.	Temp. eutettica	Temp. di formazione di $CoSO_4 \cdot 3Na_2SO_4$	Temp. di decomposiz. delle soluz. solide	Temp. di trasformaz. di Na_2SO_4
100	0	100,00	0	887°	—	—	—	235
95	5	95,40	4,60	866	—	—	250	—
90	10	90,75	9,25	855	—	—	350	215
85	15	86.07	13.93	833	—	—	400	205
80	20	81,35	18,65	805	—	425	—	215
75	25	76,59	23.41	770	—	425	—	—
73.34	26.66	75,00	25.00	767	—	425	515	215
70	30	71.79	28,21	736	—	420	—	210
64,72	35,28	66,68	33,32	697	?	425	—	—
62	38	64,02	35,98	667	?	420	—	—
60	40	62,06	37,94	635	580	415	—	210
55	45	57,14	42,86	600	575	?	—	—
52	48	54,16	45,84	582	575	—	—	—
50	50	52.17	47,83	—	575	—	—	215
47	53	49 17	50,83	592	575	—	—	—
45	55	47,16	52,84	597	575	—	—	215
40	60	42,10	57,90	635	575	—	—	—
35	65	37,00	63.00	705	575	—	—	—
30	70	31,86	68,14	770	580	—	—	—
25	75	26.66	73.34	(850)	575	—	—	—
20	80	21,43	78,57	(900)	575	—	—	—
0	100	0	100,00		—	—	—	—

Fig. 2

In questo sistema si ha un campo di cristalli misti limitato da AEGHK che va dalla concentrazione 100 % a 67 % Na_2SO_4; oltre questa concentrazione tutti i miscugli presentano un eutettico che si estende fino al $CoSO_4$ puro, come si deduce dalle durate delle fermate. Il miscuglio eutettico corrisponde giusto al 50 % di ciascun componente e cristallizza alla temperatura di 575°.

Nei miscugli tra le concentrazioni 82 % e 55 % Na_2SO_4 si trova un notevole effetto termico alla temperatura di 425° che ha reso possibile la costruzione della curva FG; la fermata più lunga a questa temperatura è presentata dal miscuglio 73,34 % Na_2SO_4 e 26,66 % $CoSO_4$, il quale ha la stessa composizione centesimale del sale doppio $CoSO_4 . 3Na_2SO_4$. Quindi Na_2SO_4 con $CoSO_4$ dà un composto tipo Vanthoffite, che si decompone al di sopra di 425° e che finora non era stato in nessun modo ottenuto.

Nessun altro fenomeno abbiamo osservato che ci avesse almeno fatto supporre che si formasse il composto tipo glauberite.

I soli composti noti e preparati per cristallizzazione del miscuglio delie soluzioni dei due componenti sono quelli corrispondenti all'astrakanite e alla levite; ma questo non esclude che il composto $CoSO_4 . Na_2SO_4$ possa anche formarsi o con un effetto termico piccolissimo o ad una temperatura che facilmente si confonde con quella dell'eutettico.

Da quanto si è detto il diagramma risulta delle seguenti parti:

a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;

b) Campo d'equilibrio fase liquida e $CoSO_4$ primario;

c) » d'esistenza delle soluzioni solide c;

d) » d'equilibrio tra soluzioni solide e $CoSO_4$ — α-Na_2SO_4 solido;

e) Campo d'esistenza di $CoSO_4$ solido e del composto determinato $CoSO_4 . 3Na_2SO_4$;

f) Campo d'equilibrio tra soluzioni solide c e il composto $CoSO_4 . 3Na_2SO_4$;

g) Campo d'esistenza di β-Na_2SO_4—$CoSO_4$;

h) » d'equilibrio tra soluzioni solide c e β-Na_2SO_4—$CoSO_4$.

Sistema $CoSO_4$ — K_2SO_4.

I risultati sono raccolti nella tabella III e nel diagramma fig. 3.

TABELLA III.

K_2SO_4 % in peso	$CoSO_4$ % in peso	Mol. % di K_2SO_4	Mol. % di $CoSO_4$	Temp. iniziale di cristal'izzaz.	Temp. del I eutettico	Temp. di formazione di $CoSO_4.K_2SO_4$	Temp. del II Eutettico	Temp. di trasformaz. di K_2SO_4
100	0	100	0	1066°	—	—	—	590°
95	5	94.43	5,57	1045°	515°	—	—	560
90	10	88,89	11,11	1010°	535	—	—	560
85	15	83,45	16,55	965	535	—	—	570
80	20	78,06	21.94	920	530	—	—	565
75	25	72.75	27 25	848	535	—	—	560
70	30	67,47	32,53	740	510	—	—	560
65	35	62,29	37,71	640	535	—	—	560
62	38	59,19	40.81	590	—	—	—	—
60	40	57,15	42 85	—	535	—	—	—
58	42	55 12	44,88	550	535	—	—	—
55	45	52,09	47,91	560	—	—	—	—
52	48	49,07	50.93	635	—	560	—	—
50	50	47,06	52,94	655	—	565	—	—
45	55	42,12	57,88	700	—	565	—	—
40	60	37,23	62 77	720	—	560	—	—
38	62	35,29	64.71	723	—	—	—	—
36	64	33,34	66,66	736	—	—	—	—
35	65	32,38	67.62	732	—	—	—	—
33	67	30,46	69,54	730	—	—	725	
32	68	29,20	70.50	725	—	—	725	—
30	70	27,59	72,41	740	—	—	—	—
28	72	25,70	74,30	775	—		720	—
25	75	22,86	77 14	835	—	—	725	—
20	80	18,19	81 81	?	—		725	—
0	100	0	100	?	—	—	—	—

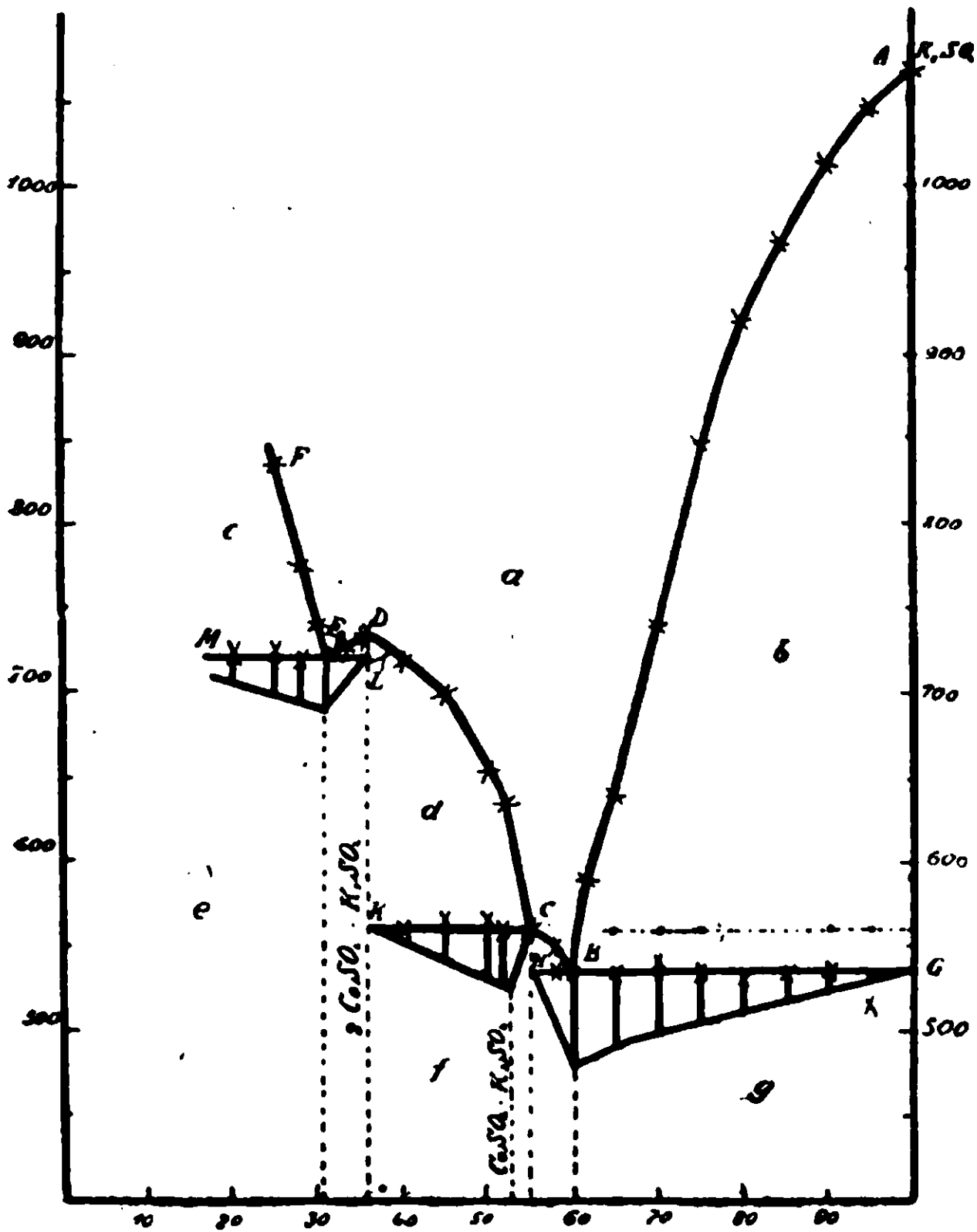



Fig. 3

La descrizione di questo diagramma e la sua interpretazione hanno presentato notevoli difficoltà, sia per la facile decomposizione del $CoSO_4$, avendo dovuto raggiungere per certi miscugli temp. un po' elevate, sia per la sua complessità e sia per la vicinanza degli effetti termici.

Sulle curve dei miscugli tra le concentrazioni 100 % e 60 % K_2SO_4 appariscono tre punti di fermata: il primo corrisponde alla separazione primaria di K_2SO_4; il secondo, quasi sempre alla temperatura di 560°, corrisponde alla trasformazione di K_2SO_4: le durate di fermata a questa temperatura si vanno facendo sempre più tenui fino a scomparire nei miscugli 60-65 % K_2SO_4; il terzo punto di fermata infine a 535° deve corrispondere alla fermata eutettica, poichè a questa temperatura cristallizza il miscuglio eutettico della composizione 60 % K_2SO_4 40 % $CoSO_4$. Oltre questa concentrazione la fermata eutettica apparisce solo fino al 55 % circa K_2SO_4, poichè

tra 55 % e 36 % circa K_2SO_4 i miscugli presentano due effetti termici: uno corrisponde al punto iniziale di cristallizzazione a tempesature successivamente più alte e l'altro a 560° ; a questa temperatura poi e alla concentrazione 55 % K_2SO_4 apparisce sulla curva di fusione un gomito. È evidente quindi che vi è formazione di un composto che si decompone al di sopra di 560°. Il miscuglio che presenta la massima fermata è quello della composizione 52,9 % K_2SO_4 e 47,1 % $CoSO_4$, il quale corrisponde al composto $CoSO_4 . K_2SO_4$. La formazione di questo composto è indiscutibile non solo perchè di un tipo frequentissimo, ma anche perchè in principio di questo lavoro abbiamo già veduto come e da chi fosse stato ottenuto sia anidro che idrato.

Dalla concentrazione 36 % K_2SO_4 la temperatura iniziale di cristallizzazione decresce lentamente e di molto poco fino al 31 % circa K_2SO_4 e alla temperatura di 725° ca. Quindi sulla curva di fusione apparisce un massimo poco notevole, perchè la differenza di temperatura tra esso e il minimo è di una diecina di gradi soltanto, ma la sua presenza è indiscutibile poichè da esso fino al 20 % K_2SO_4 non apparisce più la fermata a 560° ma un'altra a 725° circa. Il miscuglio con 36 % K_2SO_4 ha una temperatura di cristallizzazione (736°) che resta quasi costante durante il suo congelamento; mentre negli altri miscugli questo non si osserva. Nei miscugli tra il massimo e il minimo, il primo effetto termico corrispondente alla separazione primaria del composto formatosi, si confonde col secondo a 725° ca.. che è l'eutettico. Questo massimo corrisponde al composto $2CoSO_4.K_2SO_4$, le cui percentuali dei componenti sono 35,99 % K_2SO_4 e 64,01 % $CoSO_4$, il quale, come abbiamo veduto, fu preparato da F. R. Mallet insieme al precedente composto, nelle identiche condizioni in cui si svolge l'analisi termica.

Se oltre il 20 % K_2SO_4 si formino cristalli misti o appariscano altri fenomeni, noi non abbiamo potuto determinare.

Quindi il diagramma risulta delle seguenti parti:

a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;

b) Campo d'equilibrio tra fase liquida e K_2SO_4 primario;

c) Campo d'equilibrio tra fase liquida $CoSO_4$ primario;

d) Campo d'equil. tra fase liquida è il composto $2CoSO_4 . K_2SO_4$;

e) Campo d'esistenza di $2CoSO_4 . K_2SO_4$ e $CoSO_4$ solidi;

f) Campo d'esist. dei composti $2CoSO_4 . K_2SO_4$ e $CoSO_4 . K_2SO_4$;

g) Campo d'esistenza del composto $CoSO_4 . K_2SO$ e β-K_2SO_4.

Concludendo: il solfato di cobalto con Li_2SO_4 non forma alcun composto, ma un campo limitato di cristalli misti; con Na_2SO_4 forma un solo composto, $CoSO_4 . 3Na_2SO_4$ finora sconosciuto; con K_2SO_4 forma due composti già noti: $CoSO_4 . K_2SO_4$ e $2CoSO_4 . K_2SO_4$. corrispondenti ai tipi astracanite anidra e langbeinite.

Roma — Laboratorio Chimico della Sanità.

Sulla tensione di vapore della nitroglicerina a temperatura ordinaria.

Nota di D. CHIARAVIGLIO e O. M. CORBINO

La conoscenza della tensione di vapore della nitroglicerina avrebbe una notevole importanza per molte quistioni che permetterebbe di chiarire relativamente alla preparazione degli esplosivi e alla conservazione, come anche per quanto si riferisce alla loro stabilità.

Mentre si hanno ragioni evidenti per riconoscere che la nitroglicerina è un liquido poco volatile, gli effetti della volatilità si rendono nella pratica talvolta constatabili; basti il ricordare l'inquinamento permanente dell'atmosfera nelle fabbriche di nitroglicerina e i conseguenti disturbi che ne risentono le persone non assuefatte, e i fatti più imponenti relativi al trasporto sensibile dei vapori in seno all'aria usata per l'essicamento delle polveri miste, di nitrocotone e di nitroglicerina.

Malgrado l'interesse che presenta il problema, nulla o ben poco di sicuro si conosce in proposito.

Non esistono nemmeno, per quanto è a nostra conoscenza, ricerche condotte allo scopo di distillare il liquido a basse pressioni; o quanto meno è da ritenere che, se dei tentativi sono stati fatti in proposito, essi siano rimasti infruttuosi. In realtà ha avuto esito praticamente nullo un tentativo da noi fatto allo scopo di distillare la nitroglicerina nel vuoto più spinto della pompa Gaede a mercurio, riscaldandola in un bagno a circa 70°. Il recipiente che conteneva il liquido comunicava con un altro, pure di vetro, mantenuto a 10°; l'esperienza fu continuata per parecchie ore, ottenendosi solo un deposito di piccole goccioline nel tubo di vetro, appena dopo l'uscita

dal bagno caldo. La quantità del distillato ottenuto era troppo piccola per permetterne lo studio in confronto col liquido sottoposto alla prova; e d'altra parte l'esperienza non poteva prolungarsi troppo, poichè un lungo riscaldamento della sostanza nel bagno a 70° ne avrebbe sensibilmente provocata l'alterazione.

Abbiamo in corso altre esperienze per poter far durare la esperienza molto più a lungo mantenendo la nitroglicerina a una temperatura inferiore, tale da non alterarla sensibilmente.

Alla stessa temperatura di 70° esistono alcune interessanti ricerche del Marshall [1], il quale, studiando la perdita di umidità della nitroglicerina a varie temperature, ebbe occasione di misurare la quantità del vapore trascinato da una corrente di aria che vi gorgogliava attraverso. Egli ne dedusse la sola misura che sia nota della tensione di vapore della nitroglicerina; e precisamente venne alla conclusione che a 70° il mercurio e la nitroglicerina hanno la stessa tensione. Il metodo era appunto quello già usato dal Pfaundler [2], per misurare la tensione dei vapori del mercurio, consistente nel pesare la quantità di liquido trascinata da un volume noto di aria che si satura per gorgogliamento nel suo seno. Occorre ammettere che il liquido sia trascinato solo per evaporazione, e che al vapore saturo trascinato dall'aria sia applicabile la legge di Boyle. Ora la prima ipotesi, se può apparire soddisfatta nel caso di un liquido come il mercurio, non lo è certo per la nitroglicerina, poichè data la sua consistenza è ben possibile che buona parte del liquido sia trascinata come bollicine allo stato vescicolare. Una causa di errore, agente in senso inverso, può anche aver influito sui risultati e cioè è possibile che per semplice gorgoglio l'aria circolante non si sia saturata di vapore, come invece avveniva nelle esperienze di Pfaundler sul mercurio, nelle quali l'aria traversava una serie di tubi a U pieni di lana di vetro cosparsa di goccioline del liquido.

Dal fatto che a 70° la tensione di vapore risulto nelle misure del Marshall eguale a quella del mercurio, egli ne dedusse, senza alcuna ragione plausibile, che anche alla temperatura ordinaria la ni-

(1) A. Marshall. Journal of the Soc. of Chem. Industry. Vol. XXIII, p. 157, 1904.

(2) L. Pfaundler, Wied. Ann. 63, p. 36, 1807.

troglicerina ha la tensione dei vapori di mercurio, e perciò a 20° quella tensione sarebbe uguale a circa $^1/_{1000}$ di millimetro.

Questo dato, che per quanto si è detto deve ritenersi come ben poco fondato, venne da lui preso a base in un lavoro ulteriore [1], nel quale determinando col metodo manometrico la tensione di vapore dei miscugli di acetone e nitroglicerina a diverse concentrazioni, e applicando la formula di Duhem che rilega le pressioni parziali, le loro derivate rispetto alla concentrazione e la concentrazione stessa, ne dedusse la pressione parziale del vapore di nitroglicerina in miscugli di diversa concentrazione.

La formola del Duhem è la seguente:

$$\frac{dp_1}{dx}\,\frac{x}{p_1} = -\,\frac{dp_2}{dx}\,\frac{1-x}{p_2}$$

dove p_1 e p_2 sono le pressioni parziali dei componenti il miscuglio, e x la proporzione molecolare della prima sostanza. Nel caso presente, data la piccolezza di p_2 di fronte alla pressione totale, si può identificare quest'ultima con p_1. Ma come si riconosce dalla equazione, essa fornisce solo il valore di $\frac{1}{p_2}\,\frac{dp_2}{dx}$, e per risalire alla conoscenza di p_2 occorre conoscere il suo valore esatto per una concentrazione nota. Per questo il Marshall dovè ricorrere al valore $^1/_{1000}$ di mm. che aveva dedotto, nel modo discutibile sopra indicato, per la nitroglicerina pura alla temperatura di 20°. Ed è chiaro che a risultati profondamente diversi si sarebbe giunti se, come sarà dimostrato da questa Nota, la tensione di vapore della nitroglicerina ha un valore molto più basso.

Da quanto precede può ben dedursi che è per ora ignoto perfino l'ordine di grandezza della tensione di vapore della nitroglicerina, e che era quindi desiderabile assicurarne con misure dirette per lo meno un valore limite al quale essa resti veramente inferiore. Trattandosi di tensioni molto piccole non è però possibile una tale misura ricorrendo al metodo manometrico, e di questo ci convincemmo facilmente ai primi tentativi fatti in questo senso. È ben noto del resto che il prof. Hagen [2], avendo cercato di determinare direttamente con metodo micromanometrico la tensione di vapore del

(1) A. Marshall, Chem. Soc. Proc. t. 29, p. 157, 1913.

(2) E. Hagen. Wied. Ann. 16, p. 610, 1882.

mercurio, pervenne a valori non attendibili poichè alla temperatura di 15° essi sono circa 25 volte superiori ai valori ottenuti per diversa via da Hertz e da Pfaundler (1). D'altra parte abbiamo già fatto osservare che il metodo di quest'ultimo deve ritenersi inadoperabile per un liquido come la nitroglicerina; c indipendentemente da ciò esso è troppo poco sensibile per poter dare alla temperatura ordinaria risultati suscettibili di misura.

Riconoscemmo quindi la necessità di ricorrere a un metodo diverso, che, per quanto indiretto, potesse fornire dei dati sicuri sui limiti tra cui la tensione cercata è compresa, o che almeno permettesse di riconoscere l'esistenza di una tensione misurabile alla temperatura ordinaria.

Il metodo sul quale ci siamo fermati è il seguente. Il raffreddamento di un corpo in un ambiente contenente un gas si compie, per la parte che dipende dal gas, secondo leggi che sono state a fondo studiate, per la loro grande importanza nei riguardi della teoria cinetica. Quando si siano prese precauzioni opportune per eliminare le correnti di convezione, ciò che si ottiene senz'altro appena la pressione non è troppo elevata, la perdita di calore del corpo è indipendente entro larghi limiti dalla pressione; ma se questa viene di tanto abbassata che il medio cammino libero delle molecole acquisti un valore comparabile con le dimensioni del vaso, la previsione della teoria per cui la velocità di raffreddamento dovrebbe restare indipendente dalla pressione, non è più verificata; e quella velocità diminuisce rapidamente a misura che aumenta la rarefazione. Non è qui il caso di richiamare le discussioni importanti e le ricerche numerosissime che si sono avute su questo argomento: basterà ricordare che la possibilità dell'impiego pratico delle lampade a incandescenza si deve interamente a questo fenomeno, contraddicente le previsioni della teoria elementare.

Ciò che si deduce sicuramente dai dati sperimentali, e che più ci interessa in questo momento, è intanto questo: che cioè quando la pressione è molto piccola le più piccole variazioni di essa si fan risentire modificando la velocità di raffreddamento con una squisitezza comparabile a quella che si ottiene misurando la pressione del gas con l'applicazione della legge di Boyle, per mezzo del disposi-

(1) A. Winkelmann, Handb. der Physik, t. III, p. 918.

tivo di Mac-Leod. Questo è inapplicabile nel caso dei vapori saturi per ragioni evidenti; ci è parso quindi opportuno tentare la micronometria dei vapori ricorrendo alla velocità di raffreddamento di un corpo immerso nel vapore, metodo che consente una sensibilità quasi altrettanto elevata.

Una difficoltà rilevante s'incontra qualora dalla semplice constatazione dell'esistenza di un'atmosfera di vapori si voglia passare alla determinazione assoluta della loro tensione. Infatti il metodo non può essere realizzato che nel seguente modo schematico. Un corpo termometrico portato a una temperatura T si trova dentro un palloncino comunicante con una pompa a vuoto ed eventualmente con un recipiente nel quale si trova il liquido in esame. Esclusa in principio la comunicazione con quest'ultimo, e fatto il vuoto fino a una pressione gassosa (per esempio di aria) misurata con un provino di Mac-Leod, si misura il tempo che impiega il termometro (qualora si immerga il palloncino in un vaso con acqua a temperatura t) per discendere da una temperatura T′ a un'altra T″. Variando regolarmente la pressione del gas, può tracciarsi una curva che rappresenta la relazione tra la durata del raffreddamento e la pressione del gas. Si potrà allora dalla semplice misura di quella durata, ricorrendo allo stesso gas, dedurre la pressione di questo, senza più servirsi del provino che occorse per la taratura.

Se però si muta la natura del gas, e si sostituisce ad esso per esempio un vapore, dopo essersi assicurati col provino che sono presenti in modo sensibile solo i vapori e che la pressione di origine gassosa è praticamente nulla, non si può senz'altro servirsi della curva di taratura prima segnata, e dedurre la tensione del vapore dalla durata di raffreddamento tra T′ e T″, poichè la natura del gas o del vapore è da presumere che influisca su quella durata.

Per prevedere questa influenza possiamo ricorrere alla teoria o alla esperienza. Ma le previsioni della prima sono malsicure e discordi. E invero ammettendo per semplicità che siano realizzate le condizioni per cui le molecole posson viaggiare senza perturbarsi mutuamente dalla parete calda alla fredda, il che avverrà certamente a pressioni molto basse, l'antica ipotesi per cui ciascuna molecola assume nella breve durata dell'urto la forza viva che spetta alla temperatura della parete urtata è stata giustamente revocata in dubbio. Ma anche in questa ipotesi, entrano in giuoco le capacità calo-

rifiche del gas a volume e pressione costante, e l'energia intramolecolare assorbita da ciascuna molecola dopo l'urto. Maggiori complicazioni si hanno se si ammette in conformità con l'esperienza, che, per la brevità della durata dell'urto, lo scambio di energia avviene solo parzialmente, secondo un coefficiente che è stato chiamato di accomodazione ([1]). Non si può contare perciò sui suggerimenti della teoria, la quale del resto farebbe intervenire altri coefficienti in generale sconosciuti; e si può solo trar profitto dal risultato di massima, secondo cui le caratteristiche e rilevanti influenze della natura del gas, quali si manifestano alla pressione ordinaria, si attenuano di molto a pressioni molto basse.

Meglio che dalla teoria questa conseguenza si deduce del resto dalle esperienze note di Smoluchowsky ([2]), e da quelle più recenti di Gehrke e di altri allievi del Warburg ([3]) sulla conducibilità termica dell'aria e dell'idrogeno a diverse pressioni, condotte allo scopo di misurare il cosidetto salto di temperatura al contatto con la parete calda. Sono più utili per il nostro scopo le ricerche del primo, che si estesero sino a rarefazioni più elevate. Or egli trovò che mentre alla pressione di circa 38 mm. le durate di raffreddamento in seno all'idrogeno e all'aria sono espresse dai numeri molto diversi 94,5 e 380, quei numeri diventano alla pressione di 0,01 mm. rispettivamente 590 e 628; e alla pressione di 0,0043 mm. finiscono col divenire quasi eguali: 692 e 699, pur essendo ancora sensibile la presenza del gas, poichè a una rarefazione estrema, la massima raggiungibile, la durata di raffreddamento era per entrambi i gas 790. Ora l'idrogeno è tra i gas quello che presenta le più notevoli divergenze dall'aria nella entità della conducibilità termica, la quale alla pressione ordinaria è per esso 7 volte maggiore. A maggior ragione la differenza della conducibilità si potrà considerare, nelle grandi rarefazioni, come quasi del tutto sparita per i gas o i vapori che hanno una conducibilità molecolare meno anormale. Questo avviene appunto per tutti i vapori di sostanze organiche finora stu-

([1]) M. Martin Knudsen. Articolo su « La theorie cinetique » nel volume: « La theorie du rayonnement et les quanta », pubblicato dopo la riunione « Solvay » di Bruxelles.

([2]) N. Smoluchowski, Wied. Ann., t. 64, p. 101. 1898.

([3]) E. Warburg. Drudes Annal., t. 2, p. 103, 1900.

E. Gehrke. ibidem, p. 107.

diati, per i quali la conducibilità è secondo Hofker [1], solo la metà di quella dell'aria.

E perciò servendoci della curva di raffreddamento già tracciata per l'aria, noi avremo dei dati praticamente sicuri sulla tensione del vapore.

La disposizione sopra schematizzata è stata da noi applicata ai vapori della nitroglicerina nel modo seguente. Dal condotto aspirante principale della pompa Gaede a mercurio partono tre diramazioni in vetro: una fa capo al provino di Mac-Leod, modello del Gaede, una, attraverso a un rubinetto, conduce a un piccolo recipiente che contiene della nitroglicerina preparata e disseccata con ogni cura in questo laboratorio; e la terza a un palloncino di circa 6 centimetri di diametro, nel cui centro si trova il bulbo di un termometro. Il palloncino è internamente argentato, per attenuare gli scambi di calore con l'esterno dovuti all'irraggiamento. Attraverso al tubo cilindrico col quale termina il palloncino si legge, per mezzo di un oculare, la indicazione del termometro.

Fatto una prima volta il vuoto, a esaurimento, nello intero sistema, e quindi anche nel recipiente con il liquido, si escluse questo col relativo rubinetto, e si procedette a una serie numerosa di lavaggi del resto con aria secca, in modo da assicurarsi che si erano asportati i vapori diffusi nello interno degli apparecchi durante la prima evacuazione. Mantenendo in azione la pompa per alcune ore in giorni successivi si ottenne la eliminazione dei gas che si van sprigionando lentamente dalle pareti dei tubi e dall'anidride fosforica del palloncino essiccante. Con ciò fu facile ottenere che durante il funzionamento della pompa la pressione residua non superasse 1/100.000 di mm, non contando naturalmente quella propria dei vapori di mercurio.

In quelle condizioni, immergendo il palloncino che porta il termometro in un recipiente con acqua calda, si attese che la temperatura salisse oltre i 50°. E allora immergendolo in acqua che si trovava all'incirca alla temperatura della stanza (e precisamente a 21°,5) si misurò con un buon contasecondi il tempo impiegato dal termometro a discendere da 50° a 30°, prendendo cura che la temperatura del bagno esterno si conservasse frattanto invariata, e

(1) A. Winkelmann, Hand. der Physik. : t. III, p. 533.

lasciando in funzione la pompa; si potè così determinare il tempo di raffreddamento ch'è proprio dell'irradiazione e dei vapori di mercurio sempre presenti.

Dopo ciò si faceva entrare un po' d'aria in modo da portare la pressione successivamente a 5, 10, 15, 20 diecimillesimi di millimetro. Dando a lunghi intervalli qualche giro alla pompa si poteva lasciare invariata la voluta pressione, e intanto si misuravano le durate di raffreddamento, sempre tra i medesimi limiti e con la stessa temperatura del bagno esterno. Si potè così stabilire che nelle prossimità della pressione di 1/1000 di mm. una variazione di pressione di 1/10,000 di mm. produceva un'alterazione di circa due secondi nella durata del raffreddamento, che si poteva misurare esattamente fino al secondo, pur essendo di circa 500 secondi.

A questo punto si apriva il rubinetto di comunicazione col palloncino contenente la nitroglicerina sopprimendo la comunicazione col mercurio della pompa e si lasciava che i vapori si diffondessero in tutto l'apparecchio, nel quale era sempre presente l'anidride fosforica per trattenere il vapor d'acqua. Dopo alcune ore, e in qualche esperienza anche dopo qualche giorno, si rimetteva per poco in azione la pompa, allo scopo di portar via i gas che frattanto si manifestavano dentro l'apparecchio, sia per le chiusure le quali per quanto ottime non potevano garentire a lungo rarefazioni cosi elevate, e un po' anche per la eventuale decomposizione della nitroglicerina.

Il provino di Mac-Leod serviva a esplorare la pressione *gassosa* residua, che si mantenne eguale a 1|1000 di mm. *Ma la durata del raffreddamento, misurata in queste condizioni, risultò eguale, entro il minuto secondo, a quella avuta senza i vapori, con la stessa pressione gassosa.*

Possiamo dedurre da questa esperienza che *alla temperatura alla quale si agiva,* quella della camera, *che era di circa 21°, la tensione di vapore della nitroglicerina è inferiore a 1/10,000 di mm.*, e sfugge perciò non solo alla misura, ma anche alla constatazione col metodo della velocità di raffreddamento dei corpi immersi, metodo che dobbiamo ritenere molto più sensibile degli altri finora conosciuti.

Un aumento di sensibilità nel metodo si otterrebbe sostituendo al termometro un filamento sottile, riscaldato con la corrente elet-

trica, e misurando col ponte di Wheatstone la sua temperatura di regime, per una data corrente, con o senza la presenza del vapore. Ma il metodo è più sensibile del precedente, come abbiamo potuto verificare, solo quando il filamento venga portato a temperatura molto elevata; esso è perciò inapplicabile nel caso dei vapori instabili, come quello della nitroglicerina.

D' altra parte, poichè si è accertato che questi vapori possiedono alla temperatura ordinaria una tensione tanto piccola, non avrebbe interesse il proseguirne lo studio oltre i limiti che crediamo di aver raggiunto.

Lavoro eseguito nel laboratorio chimico per le sostanze esplosive del Ministero degli Interni in Roma.

Sulla presenza dell' arsenico come elemento normale nelle terre.

Nota di GINO ZUCCÀRI.

Nel corso del mio precedente lavoro [1], avendo avuto l'occasione di constatare in due campioni di terre, prelevati a caso, la presenza dell' arsenico in quantità dosabile, mi venne l' idea di studiare se tale elemento (sia pure in dose minima) entrasse normalmente nella composizione chimica delle terre.

Già l' arsenico, grazie ai più perfezionati metodi di ricerca, fu riscontrato dove una volta nemmeno lo si sospettava, vale a dire negli organismi vegetali ed animali. Nel 1850-51 lo Stein ne dimostrò la presenza nelle ceneri di alcune piante [2]; indi altri chimici proseguirono con attività le ricerche, finchè, per opera specialmente di A. Gautier e di G. Bertrand, si trovò che è un elemento normale nell' organismo degli animali e dell' uomo e che è forse parte integrante del protoplasma cellulare, nè più nè meno, quantunque in proporzioni differenti, dell' azoto, carbonio, fosforo, ecc. E poichè generalmente si ammette che l' origine dell' arsenico dell' organismo umano, debba ricercarsi negli alimenti vegetali, anche in questi ultimissimi tempi altri analisti intensificarono le

[1] Gazz. chim. ital., XLII, II, 633.

[2] Journ. für prakt. Chemie, t. 50, pag. 302; t. 53, pag. 37.

prove e F. Jadin ed A. Astrue [1] ei danno una lunga tabella del contenuto d'arsenico di una quantità di erbe, frutta, semi, tuberi, ecc. usati neil'alimentazione, dalla quale risulta chiaramente che l'arsenico vi è contenuto in proporzioni certo non trascurabili, che vanno da un minimo di mgr. 0,005 a un massimo di mgr. 0,026 per gr. 100 di sostanza.

In un altro lavoro degli stessi autori [2] circa la presenza dell'arsenico in alcune piante parassite e nelle piante che le alimentano, si conclude confermando maggiormente la normalità di tale elemento nella cellula vegetale. Considerando dunque questi risultati sperimentali, sembra naturale di dover fare la domanda: nei vegetali, donde trae la sua prima origine l'arsenico da essi assimilato? Logicamente dev'essere dal terreno. Dunque già a priori si è condotti ad ammetterne in ogni caso la presenza nelle terre. Ed è quello che ho cercato anche di provare con alcune analisi qualitative e quantitative.

Per fare poi in modo che i miei risultati analitici avessero un valore dimostrativo (malgrado il numero necessariamente molto limitato di terreni esaminati) ho voluto pormi nella condizione di operare:

A) Su campioni di terre prelevati a differente profondità, vari per aspetto fisico e composizione chimica, alcuni dei quali raccolti in regioni di diversa struttura geologica e ad altezze variabili da 0 a 2400 m. sul livello del mare;

B) Su terreni non concimati, poichè spesso l'arsenico entra come impurezza dei fostati e di altri prodotti dell'industria usati come concimi [3];

(1) C. R., 1912, 1° Semestre, pag. 893.

(2) C. R., 1912, 2° Semestre, pag. 291 — Vedi anche: Journ. de Pharm. et Chim., 16 Dic. 1912, pag. 529.

(3) Lo quantità di arsenico cho possono essere introdotte noi terreni colla concimazione fosfatica sono invero trascurabili. Neil'importante lavoro di G. Ampola e G. Tommasi: I composti di arsenico iu agricoltura (Annali della R. Staz. Chim. Agr. Sper. di Roma — Serie II, Voi. V, 1911, pag. 354-55) è riportato che da molto analisi eseguite da Litkeus, Stoklasa, Stutzer, Petermann, ecc. risulta che nei superfosfati l'arsenico, quando è presente, può variare da tracce fino al $0,_3$ % con una media dei 0,01 al 0,02 %. Ancho impiegando annualmente per la concimazione di ogni ettaro la dose abbastanza elevata di 1000 kg. di superfosfato ed

Numero	Luogo di provenienza del terreno		ASPETTO E NATURA DEL TERRE
1	Terranegra	(Padova)	Brunastro, friabile, spiccato odore terros
2	id.	id.	Bruno-giallastro, friabile, scarsi conglomer carei.
3	Voltabarozzo	id.	Brunastro, poco friabile, untuoso al tatto.
4	id.	id.	Brunastro, silico-calcareo, untuoso al tatt
5	Edolo	(Brescia)	Giallo-brunastro, calcareo.
6	Mu	id.	Bruno-nerastro, morbido al tatto.
* 7	Fonte Carbonaiola	id.	Bruno-rossastro, ocraceo, friabile.
* 8	Monte Baitone (sentiero al rifugio; m. 2400)	id.	Bruno-nerastro, siliceo, friabile.
9	Tirano	(Sondrio)	Bruno-giallastro, siliceo, friabile.
10	Poschiavo	(Svizzera)	Bruno, untuoso al tatto, calcareo.
11	St. Moritz	id.	Bruno-giallastro, silico-calcareo.
12	Casaccia	id.	Bruno-giallastro, silico-calcareo.
13	Vicosoprano	id.	Bruno, untuoso al tatto, calcareo.
14	Bondo	id.	Bruno-nerastro, untuoso al tatto, calcare
15	Venezia		Giallo-brunastro, calcareo.
16	Fusina	(Venezia)	Giallo-brunastro, silico-calcareo.
17	Murano	id.	Bruno-giallastro, friabile, untuoso al tatt
*18	S. Elisabetta di Lido	id.	Giallo-brunastro, friabile, silico-calcareo.
19	S. Nicoletto di Lido	id.	Bruno-giallastro, calcareo, morbido al ta
*20	Quattro Fontane	id.	Bruno-chiaro, silico-calcareo.
			* Tutti i campioni sono di terreni ar eccezione del 7°, 8°, 18°, 20° contras con l'asterisco.

N. B. — La ricerca qualitativa dell'arsenico su parecchi altri campioni d

...nze umiche	Carbonati alcalino-terrosi	Composti ferrici	Colore dell'estratto solforico	Arsenico metalloidico per gr. 100 di terra
...se media	scarsi	scarsi	bruno-chiaro	mgr. 0,562
id.	in dose media	in dose media	giallo-bruno chiaro	» 1,312
...ondanti	abbondanti	id.	bruno	» 1,125
id.	id.	id.	id.	» 0,937
...ose media	in dose media	abbondanti	giallo-bruno	» 8,187
abbondanti	id.	in dose media	bruno oscuro	» 1,687
...carse	abbondanti	abbondantiss.	giallo carico	» 6,000
abbondanti	scarsi	scarsi	bruno-nero	» 0,750
...carse	id.	abbondanti	giallo-bruno	» 3,562
...se media	abbondanti	in dose media	id.	» 1,125
...scarse	id.	abbondanti	id.	» 2,437
id.	id.	id.	id.	» 3,562
...bondanti	id.	scarsi	bruno-oscuro	» 0,375
...dantissime	id.	id.	id.	» 0,187
...se media	id.	abbondanti	giallo-bruno	» 3,000
...scarse	scarsi	id.	id.	» 4,500
...bondanti	abbondanti	id.	id.	» 3,000
...se media	in dose media	in dose media	giallo-paglierino	» 1,687
...carse	id.	id.	giallo-bruno	» 1,500
id.	id.	id.	giallo-paglierino	» 2,062

...ure positiva.

C) Con acido solforico e gli altri necessari materiali di analisi, purissimi ed assolutamente non arsenicali.

Nelle singole terre ho determinato la quantità totale di arsenico, operando, per ciascun campione, sul rispettivo estratto solforico, nel quale passano completamente in soluzione tutti i composti arsenicali insolubili e quelli solubili nei liquidi neutri ed alcalini, stimando superfluo pel mio scopo fare la separazione di tali composti e determinarli secondo la loro differente solubilità, come feci invece nel mio precedente lavoro [1].

Per la distruzione delle sostanze organiche contenute negli estratti solforici, adoperai, quando erano in forte quantità, il processo Breteau [2] molto consigliabile in tal caso; quando invece i composti organici erano in dose scarsa, ho preferito scomporli ossidandoli, nell'estratto acido, con permanganato di potassio fino a colorazione violacea persistente che feci poi scomparire aggiungendo qualche cristallino di acido ossalico puro. Per la concentrazione della soluzione acida fino al grado di densità richiesto e

---

ammettendo che questo contenga in media 0,2 % di As_2O_3, non si verrebbero a introdurre nel suolo che kg. 2 di tale composto. E poichè un ettaro di terreno agrario, alla profondità di 30 cm., pesa circa 4.500.000 kg. si verrebbero a portare annualmente nel terreno agrario per ogni kg. gr. 0,00004 di As_2O_3. Inoltre per le piogge o per tanti altri fattori non si può ammettere che l'arsenico possa accumularsi soltanto in uno stretto strato superficiale del terreno.

(1) A conferma delle conclusioni del mio precedente lavoro (vedi Gazz. Chim. Ital., Anno XLII, p. II, pag. 637-38) sta il fatto osservato da W. P. Headden (Colorado Stat. Bull., 131, pag. 3-27, ecc. ecc.) che i carbonati, solfati, cloruri alcalini, talora presenti nei terreni e che in molti terreni del Colorado sono contenuti in proporzione del 0,3 % all'1 %, hanno il potere di render solubili i composti arsenicali insolubili. La possibilità che i composti arsenicali delle terre passino in soluzione nelle acque è ammessa da Ampola e Tommasi (vedi lavoro citato, pag. 367) i quali anzi hanno provato che anche i sali arsenicali insolubili possono in gran parte col lavaggio essere asportati dal terreno. Occorrono però circa 70000 parti di acqua. Esperienze degli stessi autori (lavoro citato, pagine 361-64) hanno pure condotto a concludere che i sali arsenicali solubili non si insolubilizzano totalmente nel terreno. Irrorando terreni di varia natura con soluzioni di arseniato ed arsenito alcalini trovarono che la parte di sale insolubilizzata durante 8 giorni di contatto col terreno era spesso inferiore al 50 %, con un minimo del 33,7 % ed un massimo del 71,7 %.

(2) Chem. Zentr., 1911, I, pag. 845 e 1893

le eventuali filtrazioni, operai sempre nello stesso modo, qualunque fosse il processo di distruzione scelto. L'ultimo metodo, nelle dette condizioni, è assai rapido e comodo e si presta bene al pari dell'altro alla determinazione dell' arsenico che fu sempre fatta in ogni caso col metodo volumetrico del Bressanin (1).

Senza dilungarmi a descrivere diffusamente i caratteri particolari ai singoli campioni di terra, mi sono limitato a raccogliere in una tavola (accanto ai risultati delle analisi) tutto ciò che mi sembrava più utile per distinguerli e interpretare nello stesso tempo, con certa norma, i valori numerici trovati. Quello che è più notevole, osservando la tavola, è che le maggiori quantità di arsenico si rinvengono in quelle terre che contengono più ferro.

Certo, nei terreni, non esiste fra i due elementi un rapporto proporzionale, ma si può ragionevolmente ammettere per l'arsenico una tendenza a legarsi col ferro, maggiore di quella che spiega con altri metalli.

È noto che molti minerali di ferro sono più o meno arseniferi; oltre a ciò sta il fatto già osservato che i composti ferrici insolubili, e specialmente l'idrato, si appropriano per così dire i sali arsenicali in soluzione.

Anzi dal Mai (2), questa proprietà del ferro è stata applicata per separare i composti arsenicali delle terre. Ed anche il Lockemann (3) ne fa menzione. É probabile che l'allumina e i carbonati di calcio e di magnesio abbiano un'azione fissatrice minore. Sembra poi che le sostanze umiche, anche se presenti in abbondanza, non posseggano la tendenza a trattenere i composti dell'arsenico. Ed in ciò allora si comporterebbero analogamente a quanto fanno, come osservò il Petit (4), con i composti del fosforo.

Padova — Laboratorio di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università.

(1) Atti del R. Istit. Ven. S. L. A., 1911, Tomo LXX, pag. 951-962.
(2) Pharm. Zentr.. 1909, pag. 169.
(3) Pharm. Zentr., 1910. pag. 1132.
(4) C. R„ 1911, 1° Semestre, pag. 1317.

Sul concetto di pressione osmotica e sulla applicazione alle soluzioni colloidi.

Nota di A. MAZZUCCHELLI.

Dovendo io pubblicare fra non molto i risultati di alcune misure di abbassamento crioscopico e quindi, indirettamente, di pressione osmotica su miscugli di cui fa parte l'acido molibdico, la cui natura colloide è stata recentemente affermata da L. Wöhler, mi è sembrato opportuno di discutere anzitutto sulla convenienza scientifica di adoperare questo concetto di pressione osmotica nel caso delle sostanze colloidi, per le quali, secondo alcuni, non avrebbe senso definito. E una volta entrato in questo ordine di idee ho voluto estendere la questione e discutere addirittura la opportunità del concetto di pressione osmotica, sul quale altre volte giuravano tutti i sostenitori di quello che allora era il modernissimo indirizzo della chimica fisica, mentre al giorno d'oggi si sente spesso parlare della pressione osmotica con una sorta di benevola compassione, di fronte ad altri metodi di studio che si chiamano ostentatamente « termodinamici », come se il concetto della pressione osmotica e l'uso che se ne fa fosse in fondo qualcosa di diverso.

Si sa infatti che, poco dopo la prima nota di van't Hoff su l'equilibrio chimico nelle soluzioni diluite, dove era per la prima volta esplicitamente introdotto il concetto di pressione osmotica (basandosi sopra le esperienze e le misure dello Pfeffer), il Planck pubblicava nei Wiedmanns Annalen una serie di studi con cui giungeva allo stesso risultato mediante una via apparentemente del tutto diversa, e cioè, invece che con materiali e plastiche rappresentazioni di cellule semipermeabili e di pressioni idrostatiche, mediante lo sviluppo analitico di astratte funzioni termodinamiche, e la considerazione di passaggi (e cioè il passaggio continuo dallo stato di soluzione omogenea a quello di vapore omogeneo) che lo stesso autore dichiarava labili, e concepibili solo teoricamente.

La teoria di van't Hoff, dopo quel tempo, è stata divulgata e svolta in innumerevoli trattati di chimica fisica, mentre la teoria di Planck, dopo la esposizione magistrale che ne ha dato il suo stesso autore nel suo trattato di termodinamica, non è stata presa a fondamento che in pochissimi libri, fra cui degna di particolare nota la Elektrochemie del Jahn, per cui alla parte grossa del pubblico essa

è assai meno nota delle popolari concezioni del van't Hoff, e fra i molti che conoscono la teoria osmotica relativamente pochi sanno che si può giungere agli stessi risultati (e ad altri ancora, non usualmente contemplati dalla teoria del van't Hoff) lasciando stare in pace lo Pfeffer e le sue cellule. Coloro poi che si servono usualmente della teoria del Planck, come il van Laar, che si è reso così benemerito per la pubblicazione di numerosi studi e trattati sopra di essa, sembrano riguardare l'altra come una teoria elementare e meno rigorosa, atteggiamento che in questi ultimi anni pare divenuto alquanto di moda: citiamo, ad es., le critiche di Wo. Ostwald al concetto di pressione osmotica, che nomino qui, a preferenza di tanti altri, perchè queste idee sono da lui espresse in un trattato dove si occupa pure della pressione osmotica dei colloidi [1].

Vediamo dunque se le due teorie, di Planck e di van't Hoff, *in quanto si occupano di soluzioni diluite,* sono effettivamente così diverse come potrebbe apparire dal comportamento dei loro sostenitori.

La teoria di Planck parte dalla premessa che, se in una soluzione il numero di molecole disciolte è piccolo di fronte a quello delle molecole del solvente, col crescere della diluizione deve necessariamente arrivare un momento in cui il volume specifico della sostanza disciolta non varia più, rimane costante, ed in cui anche il volume specifico del solvente diviene praticamente indipendente dal numero e dalla quantità delle molecole disciolte: in altre parole, il volume della soluzione è funzione lineare della sua composizione. Simili conclusioni vengon matematicamente presentate sotto la forma, un po' arida per chimici, che il volume specifico della soluzione è in ogni caso una funzione continua della specie e numero di molecole che la compongono, che ogni funzione continua è sviluppabile in serie di Taylor, e che ogni serie di Taylor, per valori sufficientemente piccoli delle variabili, si riduce ai suoi primi termini lineari. A questi seguono vari svolgimenti puramente analitici mediante i quali si calcola la entropia delle varie specie di molecole (alle quali vengono così assegnati dei valori esclusivamente simbolici), e si determina il valore delle rispettive « costanti di integrazione » mediante la considerazione di un processo ideale, consistente nella evapora-

(1) Kolloidchemie, 2te Aufl., 287.

zione completa del miscuglio per via continua (cioè senza che mai la soluzione si scinda in due parti eterogenee, liquido e vapore, o solido e vapore) in maniera di ridurla a un miscuglio di gas perfetti. Per questi, la ricercata costante di integrazione può senz'altro formularsi in modo preciso, e poichè la soluzione è passata dallo stato sotto cui noi la abbiamo a quello di gas perfetto, senza mai variare di composizione, la costante di integrazione che è appunto funzione della sola composizione deve aver mantenuto sempre lo stesso valore. Sono appunto questi valori della costante di integrazione (ossia queste grandezze le quali non dipendono in alcun modo dalla temperatura e pressione della soluzione, ma dipendono solo, e in modo ben definito, dai numeri relativi delle varie specie di molecole, ossia dalle loro concentrazioni) che rappresentano una parte essenziale in tutte le formule ulteriori di questa teoria (per l'abbassamento della tensione di vapore, del punto di congelamento, pel coefficiente di ripartizione fra due fasi, per l'azione di massa fra le sostanze disciolte, ecc.) le quali sono svolte con una eleganza ed una precisione analitica che possono ben giustamente ritenersi senza rivali.

Quali sono invece le premesse logiche della teoria del van't Hoff? Se ci teniamo al più recente e ortodosso trattamento, quello cioè che ne ha dato l'autore stesso nelle sue *Vorlesungen*, vediamo che in esso si constata anzitutto: 1° che nel caso dei gas che seguono la legge di Henry il peso molecolare in soluzione (o, per precisare, il numero di atomi contenuto nelle più piccole particelle che hanno una esistenza cinetica indipendente in soluzione) è lo stesso come allo stato aeriforme (senza escludere peraltro che in soluzione si formino « solvati » di formula qualsiasi, ma contenenti in ogni caso una sola molecola del gas); 2° che un gas che segue la legge di Henry, sciolto in un determinato volume di acqua, deve esercitare una « pressione osmotica » (di cui così si introduce necessariamente il concetto) uguale a quella che eserciterebbe se occupasse, come gas, un ambiente vuoto dello stesso volume. Da queste due constatazioni segue la estensione ai corpi in soluzione dell'equazione di stato dei gas perfetti, e quindi, coi noti svolgimenti, le formule per la variazione del punto di congelamento, ebolizione, ripartizione fra due fasi, azione di massa, utilizzando con-

ɿinuamente le pareti semipermeabili per separare solvente da sostanza disciolta, sostanze disciolte fra loro, ecc.

A queste dimostrazioni il van't Hoff fa poi seguire, nelle sue lezioni, alcune considerazioni da cui risulta che la pressione osmotica deve considerarsi come di origine cinetica, dal momento che varia colla temperatura come la forza viva delle molecole gassose, mentre tale variazione sarebbe inconcepibile se essa dovesse la sua origine ad attrazioni intermolecolari.

Un altro chimico ugualmente classico, il Nernst, nella sua *Theoretische Chemie* deduce il concetto di pressione osmotica dai fenomeni della diffusione, in quanto devono considerarsi dovuti ad una forza la quale, qualora ne venga impedita questa esplicazione, si manifesterà come pressione meccanica sopra una parete semipermeabile. E più oltre, svolgendo la teoria cinetica, il Nernst fa rilevare come, secondo l'equazione di van der Waals (od altra più perfetta che possa prenderne il posto a rappresentare la continuità degli stati liquido ed aeriforme) occorre attribuire alle molecole dei liquidi la stessa forza viva delle gassose, e quindi anche alle molecole delle sostanze che vi sono disciolte, con che, ammessa l'ori gine cinetica della pressione osmotica, si deduce senz'altro la estensione della legge di Avogadro alle sostanze in soluzione.

Se a queste concezioni fondamentali dei maestri delia chimica fisica vogliamo aggiungere anche le recenti idee sulla esistenza di solvati che van prendendo sempre più piede, e al tempo stesso prendere una posizione intermedia fra quelli che attribuiscono alla pressione osmotica una origine puramente cinetica, e quelli che ci voglion vedere la manifestazione di attrazioni fra solvente e sostanza disciolta, mi sembra che si possa dire che fra le due sostanze esiste in ogni caso una attrazione, o affinità che dir si voglia, la quale spiega anzitutto perchè si uniscano a tormare una fase omogenea invece di rimanere separate, e che in alcuni casi si potrà spingere sino alla formazione di complessi stabili tra le molecole disciolte e il solvente (i solvati). Ma che d'altra parte quando la soluzione è diluita, in modo che le molecole disciolte sono interamente circondate dalle molecole del solvente, e solo raramente vengono a contatto fra loro, queste molecole divengono interamente libere di muoversi in ogni direzione, visto che in qualunque di esse sono sollecitate dalle medesime forze, e così si spiega la indipendenza vicendevole delle

molecole disciolte, analoga a quella delle gassose, la indipendenza del coefficiente di diffusione dalla concentrazione (che vale, a tutto rigore, solo per queste soluzioni infinitamente diluite), e, in base al principio di equipartizione dell'energia della meccanica classica, la eguaglianza di forza viva fra le molecole gassose e le disciolte (o, se del caso, i solvati). E si vede pure come, a questo modo, la questione, se la pressione osmotica sia piuttosto dovuta ad attrazioni o ad azioni cinetiche, diventa oziosa e senza fondamento, in quanto che le molecole disciolte possono muoversi in tutte le direzioni e urtare, se del caso, la parete semipermeabile colla stessa forza delle molecole gassose appunto perchè sono sollecitate da forze attrattive, uguali in tutte le direzioni, che perciò si neutralizzano vicendevolmente. Se ora paragoniamo queste rappresentazioni, così concrete e materiali, delle teoria osmotica, colle formule e i simboli generici della teoria puramente termodinamica del Planck, potrà parere che i due modi di vedere non abbiano nulla di comune, e si potrà ragionevolmente meravigliarsi come ambedue conducano al medesimo risultato, o, prendendo la questione da un altro verso, si potrà discutere se l'uno non è più *esatto* o più *vero* dell'altro, e se non merita quindi avere la preferenza. Se non che un esame più attento ci mostrerà come anche la teoria di Planck parte dalle medesime premesse della osmotica, e quindi le è perfettamente equivalente (finchè si tratta, notisi bene, di soluzioni diluite, anzi, a tutto rigore, infinitamente diluite). Infatti quel volume specifico, quella energia specifica, e quindi la entropia specifica che la teoria termodinamica attribuisce alle sostanze disciolte sono dei valori limiti, valevoli per lo stato di soluzione, e che non han niente che fare col volume, energia ed entropia della sostanza allo stato puro: in essi quindi vengono ad essere implicitamente considerate e per così dire scontate tutte le conseguenze di quelle attrazioni, solvatizzazioni ecc. di cui la teoria osmotica fa menzione esplicita: e questa circostanza è stata nettamente posta in rilievo dallo stesso Planck.

In quanto poi al modo (e questo è il lato delicato della questione) con cui le costanti di integrazione vengono identificate con quelle di un miscuglio di gas perfetti, la teoria puramente termodinamica, ammettendo che la soluzione possa essere trasformata per via continua (come è indispensabile dal punto di vista matematico) in un miscuglio di gas, viene implicitamente ad ammettere che non vi è differenza sostan-

ziale fra lo stato liquido e l'aeriforme, ma che il comportamento della materia può esser rappresentato per ambedue da una medesima equazione di stato, e quindi, solo che, uscendo dalla termodinamica pura, si adotti per gli aeriformi la rappresentazione cinetico-molecolare, siamo necessariamente indotti a formularne una analoga pei liquidi, e così, di passo in passo, ad ammettere una pressione osmotica, di natura cinetica, delle soluzioni contro le pareti semipermeabili. In questo caso dunque, come in tanti altri, la teoria termodinamica, appunto per la sua generalità, non contraddice nè esclude la rappresentazione cinetica. Aggiungasi che anche la teoria di van't Hoff, in quanto utilizza la legge di Henry, realizza quel riferimento allo stato gassoso (1) che è così essenziale pei calcoli del Planck, e che d'altronde le pareti semipermeabili, così poco simpatiche agli antiosmotici, sono pure indispensabili per calcolare la entropia del miscuglio gassoso del Planck, a meno di non voler stabilire come assioma, non so con quanto vantaggio, che la entropia di un miscuglio di gas qualsiasi è uguale alla somma delle entropie che ciascuno di essi avrebbe se occupasse da solo il volume totale. Del resto, fin da principio il Planck pose in rilievo che la teoria osmotica era perfettamente compatibile colla sua (2), e il Nernst (per limitarci, al solito, ai maestri) fa notare nel suo trattato che, anche non volendo basarsi troppo sulle rappresentazioni cineticomolecolari che precisano il concetto di pressione osmotica, la teoria di van't Hoff seguita a valere nei suoi risultati in quanto stabilisce su base termodinamica una serie di relazioni fra grandezze sperimentali.

Le due teorie perciò, finchè si rimane nel campo delle soluzioni infinitamente diluite, sono perfettamente equivalenti nel valore delle deduzioni che hanno a comune. Non si può però negare che anche in questo campo la teoria del Planck fornisce con elegante semplicità alcune relazioni che la sola teoria di van't Hoff, senza l'intervento di considerazioni termodinamiche più generali, non potrebbe giustificare. Così, citiamo la deduzione (per ora, non anche verificata

(1) Il Sackur, nella sua eccellente Thermochemie uud Thermodinamik, pag. 213, trova » ipotetica « la estensione della legge di Henry alle sostanze non volatili; ma questa critica vale in ogni caso anche per la gassificazione di tutta la soluzione, uso Planck.

(2) Vedansi le sue pubblicazioni nelle prime annate della Z. f. Phys. Chemie.

sperimentalmente) secondo cui nella soluzione *diluita* di un gas in un liquido la tensione parziale di vapore di quest'ultimo può anche esser maggiore di quella del liquido puro. Citiamo pure, per quanto si tratti di un fenomeno cinetico più che di un vero equilibrio ([1]), la esistenza di una differenza di pressione fra due porzioni di solvente a differente temperatura separate da una membrana (o anche fra il solvente e una soluzione diluita, nel qual caso la pressione termica si somma algebricamente a quella osmotica, e può quindi compensarla o eventualmente superarla), pressione che si può senza dubbio dedurre anche da considerazioni cinetiche, tenendo conto della diversa quantità di moto che attraversa la parete dalla parte del liquido caldo e da quella del freddo, ma che la teoria del van't Hoff nella sua forma originale, che presume la esistenza di diverse specie di molecole nella soluzione, non farebbe prevedere, a meno di non volere considerare il solvente a temperatura più elevata come una soluzione di molecole calde nel resto del liquido a temperatura più bassa ([2]).

Inoltre, di fronte alla semplificazione un po' troppo radicale della teoria di van't Hoff, la quale, nella pratica (se anche, come si è visto, non nelle sue premesse) elimina addirittura il solvente considerandolo come un «vuoto» nel quale la sostanza disciolta si è gassificata, apparisce assai meno artificiosa e più naturale la teoria del Planck, la quale nelle sue formole riconduce direttamente tutti i fenomeni di variazioni di tensione di vapore, di punto di congelamento, di pressione idrostatica esercitata dal solvente, alle differenze di entropia del solvente stesso, in modo che, anche matematicamente, si

([1]) Si confrontino in proposito le interessantissime ossorvazioni del van der Waals nella sua Thermodynamik, II, 100-103.

([2]) Questa pressione osmotica del calore è stata osservata sperimentalmente per la prima volta dal Lippmann, e sottoposta recentemente ad accurati studi dall'Aubert, il quale ha osservato, fra l'altro, che la differenza di pressione non si mantiene, ma a lungo andare si riduce a zero per una stessa membrana: vi sono poi membrane che non lascian mai manifestarsi questa pressione, o anche ne danno una di senso inverso a quella che la teoria termodinamica farebbe prevedere. Simili risultati tuttavia, per quanto interessanti, non possono considerarsi come in contradizione colla teoria, poichè anche nel caso della pressione osmotica, la cui necessità termodinamica è pure fuori di discussione, non tutte le membrane, anzi, solo pochissime speciali sono in stato di fornire i risultati che se ne potrebbero attendere.

attribuisce la importanza fondamentale a quella sostanza, che sperimentalmente prende parte alle variazioni effettive [1].

Se infatti noi consideriamo, per es., le variazioni avvenute dopo la formazione di una quantità infinitesima di vapore saturo in equilibrio colla soluzione diluita, noi vediamo che si è avuto il passaggio della detta quantità di solvente dallo stato liquido a quello di vapore sotto una pressione inferiore a quella normale di equilibrio, mentre la concentrazione della sostanza disciolta, a meno di una quantità infinitesima, è rimasta invariata: pur tuttavia è proprio a questa sostanza disciolta, che dal punto di vista del risultato finale è rimasta perfettamente passiva, che, secondo le formule del van't Hoff, viene attribuita formalmente la massima importanza (è una questione di forma che si fa qui: la teoria è irreprensibile), mentre la teoria del Planck, con senso assai più vivace della realtà, fa direttamente figurare nelle formule la entropia del solvente, la quale, col suo valore variato, di fronte al solvente puro (e variato per le molecole estranee disciolteví) ne determina il diverso comportamento. [2].

Quella della teoria di van't Hoff è una piccola ineleganza formale, che per la lunga abitudine passa inavvertita, ma deve pure esser posta in rilievo quando si faccian confronti con un' altra teoria, come quella del Planck, che sa felicemente evitarla.

Se quindi, per quanto riguarda la finezza dell' analisi, la teoria del Planck possiede una incontestabile superiorità, d' altra parte non si ammirerà mai sufficientemente il sicuro intuito termodinamico che ha guidato il van't Hoff nell' incarnare il concetto astratto di poten-

[1] Anche nelle misure sperimentali di pressione osmotica, la forza che si misura sul manometro è operata dal solvente e non dalle molecole disciolte, se anche nell'insegnamento elementare qualche volta si afferma il contrario: le molecole disciolte hanno una parte attiva solo nelle vicinanze immediate della parete semipermeabile, attraverso alla quale determinano la aspirazione di una certa quantità di solvente, ma questa, una volta entrata nella cellula, esercita direttamente la sua pressione idrostatica sulle pareti che la racchiudono, nè più nè meno che se vi fosse stata introdotta a mezzo di una pompa.

[2] Non si obietti che anche nelle formule del Planck figura alla fine la concentrazione delle molecole disciolte: è questa la conseguenza di una semplificazione puramente numerica, sostituendosi, come prima approssimazione, a log. (1-x), il solo x, che rappresenta il numero di molecole disciolte per una di miscuglio.

ziale termodinamico con una rappresentazione di così evidente chiarezza quale è la pressione osmotica, e nelle varie applicazioni che ne ha fatto ([1]) dell' abbassamento del punto di congelamento delle soluzioni è assai più generale di quella che si trova per lo più riportata nei trattati (v. p. es., Nernst, Theor. Chem., 6 ed., 141) perchè si estende anche al caso di un solvente sottoposto ad una pressione qualsiasi, mentre l' altra si limita a considerare il congelamento in presenza del vapore saturo. Questa stessa dimostrazione ci offre un piccolo esempio di quella sua caratteristica noncuranza, già messa in rilievo da altri, con cui, dopo gettati i fondamenti di una teoria, da gran signore dell' intelligenza ne abbandonava lo sfruttamento ulteriore ad altri. Infatti la formula per l' innalzamento del punto di ebollizione, che presenta una perfetta analogia con l' altra del punto di congelamento, non è dovuta, come con svista naturalissima ha affermato il Planck ([2]), al van't Hoff, al quale la sua deduzione si sarebbe pur presentata ovvia, ma ail' Arrhenius ([3]). Per questa ragione ritengo che la teoria di van't Hoff assai difficilmente potrebbe esser sostituita da quella di Planck neil' insegnamento elementare della chimica fisica, mentre al tempo stesso è anche un lucido ed efficace strumento di ricerca per lo studioso originale: basta pensare alle applicazioni che ne ha fatto nella teoria della pila elettrica e della diffusione il Nernst, a cui pure non difetta certo l' istinto termodinamico.

Tutto questo vale finchè restiamo in quel campo in cui son ancora valide le semplificazioni delle soluzioni diluite: spingendosi nel campo delle soluzioni non diluite, è ovvio come le ammissioni semplificative inizialmente fatte possano dimostrarsi insufficienti più presto per l' una che per l' altra teoria. In particolare, le premesse fondamentali della teoria di Planck (che cioè la soluzione abbia luogo senza variazione di volume e senza svolgimento o assorbimento di calore) si è trovato che si verificano in molti casi anche per soluzioni abbastanza concentrate o magari per tutta la serie dei miscugli possibili, dall' uno ail' altro componente puro, specie nel

([1]) Non è inutile ricordare che le dimostrazioni del van't Hoff conservano un rigore assoluto sotto l'apparente semplicità: così, la dimostrazione che egli diede fin da principio (Zeit. f. phys. Chem., *1*, 1887, 496).

([2]) Acht Vorträge.

([3]) Z. phys. Ch., *4*, 1889, 551.

caso di due liquidi non conduttori: qualora poi le formule semplic risultino sperimentalmente insufficienti, la forma stessa delle equazioni fondamentali suggerisce la maniera secondo cui si può tentare di correggerle e di estenderle, sia che si prenda in considerazione le azioni vicendevoli fra alcune specie di molecole disciolte (come ha fatto il Jahn nella sua teoria degli elettroliti forti), sia che, ad esprimere le variazioni di volume e di energia interna che hanno luogo durante la mescolanza, si adoperino, almeno in via di prima approssimazione, le espressioni che fornisce la teoria dei miscugli binari dei van der Waals (come ha fatto il van Laar). Invece, nel caso della teoria di van't Hoff, la equazione di stato $pv = RT$, rigorosa per soluzione diluitissime, deve necessariamente divenire inesatta (e alla fine, assurda) col crescere della concentrazione della sostanza disciolta, e la nuova equazione da sostituire in sua vece deve dedursi da qualche altra ipotesi ausiliaria, di cui per ora non si è trovata nessuna interamente soddisfacente. Da questo punto di vista è giustificatissima e meritoria la propaganda del van Laar a favore della teoria di Planck [1] e contro gli eccessi dei « chimici osmotici ». Mi sembra però ingiustificato l'ostracismo che, cadendo neil'eccesso opposto, al giorno d'oggi si vuol dare da molti allo stesso concetto di pressione osmotica. Così, per citare ancora un valente studioso i cui scritti hanno trovato larga diffusione e quindi, è a credersi, largo consenso, Wo. Ostwald nella sua Kolloidchemie afferma che il concetto di pressione osmotica sussiste e cade colla presenza di una parete semipermeabile, ed è quindi contrario ad ogni chiara rappresentazione della pressione osmotica il volerne ammettere la esistenza anche in assenza di una simile parete, come nel caso della libera diffusione. Ma questo modo di ragionare, che è diviso da parecchi fisicochimici moderni, si fonda sopra un errore di principio.

Certamente pigliando la questione un po' alla larga, si può sostenere che la vera natura del mondo esterno ci deve sempre essere inesorabilmente sconosciuta, e perciò dell'immagine che ce ne facciamo hanno reale esistenza solo i singoli fenomeni (o, se si vuole, le nostre singole sensazioni) fra cui poi l'osservatore stabilisce quel

[1] Vedansi le sue *Sei lezioni sul potenziale termodinamico* etc., di cui si ha anche una traduzione italiana.

nesso logico che gli sembra più conveniente per l'economia del nostro pensiero: ma le conclusioni che si traggono da un simile modo di vedere sono del tutto generali, e non limitate solo al caso della pressione osmotica. Chi nega la esistenza della pressione osmotica, quando mancan le pareti semipermeabili, dovrebbe anche dire, che la stessa tensione di vapore dei liquidi esiste solo quando c'è un manometro che la misuri, e non c'è più ragione di ammetterla quando un liquido si evapora spontaneamente all'aria libera. Ma a questa conclusione non ritengo che neanche i più feroci antiosmotici vorrebbero arrivare, e quindi mi sembra che può dirsi che la esistenza della pressione osmotica anche là dove non sono pareti semipermeabili è accertata quando la sussistenza di qualsivoglia altra entità fisica. Come, infatti, si può affermare la sussistenza di qualcosa che i nostri sensi non ci rivelano (e sia pure coll'aiuto di speciali dispositivi sperimentali) se non per mezzo di una teoria (poco importa poi se complicata o rudimentale)? Ora, quando si osserva sperimentalmente, con una parete semipermeabile ed un manometro, una pressione osmotica, la teoria ce ne fa conoscere le cause nelle attrazioni e nella forza viva di agitazione molecolare (o, se si vuole, nella disuguaglianza di entropia fra il solvente puro, e quello misto): ma queste cause sussistono anche quando si hanno stati di soluzione di disugual concentrazione direttamente adiacenti come nel caso della diffusione spontanea, dunque si deve necessariamente concludere che anche la pressione osmotica sussiste, precisamente come si dice che sussiste e agisce la pressione di vapore quando si vede una certa quantità di etere, lasciata all'aria, lentamente scomparire, e si riscontra poi nell'aria la presenza della sostanza etere (insisto su questo paragone, perchè si tratta di una analogia non soltanto formale), tanto più che le previsioni (cioè le formule) che si stabiliscono basandosi sull'ammissione di questa pressione osmotica, concordano poi perfettamente coi fatti. Nè è esatto dire che, come fanno molti (cito, fra i più autorevoli, il van Laar) nulla ci rivela nelle soluzioni la presenza di queste elevatissime pressioni (argomento che fu addotto contro la teoria osmotica nei primordi della sua introduzione, e che torna fuori ora, con curioso ricorso storico, come se fosse un argomento nuovo): lasciando stare che pressioni ben più formidabili ammette nell'interno dei liquidi la teoria di van der Waals, lasciando stare tutti gli argomenti che furono addotti altre volte, da Ostwald

ed altri, per spiegare, secondo fu detto, come mai le soluzioni non mandino in frantumi qualunque bicchiere dentro cui vengano versate, mi sembra che si possano replicare al van Laar che la esperienza stessa ci rivela la esistenza di forti pressioni (almeno in quanto una pressione può essere rivelata senza un manometro). Infatti la misura diretta della mobilità degli ioni coi metodi di Whetham, Masson, Steele, ci rivela la necessità di forze notevolissime per imprimere agli ioni e alle molecole disciolte in genere velocità anche modeste: ce lo rivelano anzi le stesse misure di viscosità dei liquidi, se noi estrapoliamo, come pare sia lecito (Einstein) i risultati della formula di Stokes fino alle dimensioni molecolari; ma nelle soluzioni che diffondono noi vediamo la sostanza disciolta migrare traverso il liquido con velocità relativamente notevoli, dunque siamo indotti ad ammettere la esistenza di adeguate forze (o « pressioni », qualora noi ne immaginiamo cumulato l'effetto su una superficie di dimensioni finite).

Che se poi si ammette (come, giustamente, Wo. Ostwald) che la pressione osmotica, il moto Browniano, la diffusione sono dovute ad una medesima sorgente di energia, si viene ad ammettere una necessaria, inevitabile concomitanza fra i tre ordini di fenomeni, ed allora diventa una questione di pura convenienza scientifica a quale di essi si vuole assegnare la funzione di causa, e a quale quella di effetto.

Passiamo ora alla seconda parte di queste considerazioni, cioè a giustificare ed interpretare le misure di pressione osmotica sui colloidi, ed interpretarne il significato. Che si tratti poi di misure dirette o di indirette, come ad es. in base ai punti di congelamento, è perfettamente indifferente come questione di principio.

È perciò contro le misure di pressione osmotica in generale che si devono intendere rivolte le obbiezioni correnti, e queste sono di due specie: una, esposta da Wo. Ostwald nella sua pregevole Kolloidchemie con numerosi ed opportuni esempi, si basa sulla affermazione che ciò che si chiama, genericamente, una soluzione colloide, costituisce in realtà qualcosa di maldefinito, in quanto che il numero di particelle contenutevi, per una stessa concentrazione ponderale. varia in modo solo qualitativamente apprezzabile a seconda della maniera di preparazione, del tempo trascorso, del trattamento meccanico che la soluzione ha subito (agitazione meccanica, contatto

con corpi solidi, etc.): perciò i risultati delle misure osmotiche, crioscopiche, etc. mancano di un riferimento preciso, e quindi di un significato definito. Simile obbiezione è perfettamente giustificata, ma non si riferisce, come è ovvio, alla inattendibilità delle misure in sè, bensì alla indeterminatezza del materiale sperimentale: si potrebbe ugualmente applicare a misure eseguite su di una soluzione soprasatura e in via di cristallizzare, o sopra un miscuglio dove si svolgesse una lenta reazione fra varie sostanze: sarebbe allora assurdo considerare i risultati ottenuti ad un dato momento come proprietà tipiche del miscuglio iniziale, con che però non si verrebbe davvero ad escludere che essi potessero purtuttavia servire utilmente a definirne lo stato attuale. Tale obiezione non costituisce affatto una pregiudiziale contro tutte le misure di pressione osmotica eseguibili sulle soluzioni colloidi, ma solo la constatazione di una questione, che è necessario, volta per volta, porsi e risolvere: vedere cioè se la « dispersità » del colloide su cui si sperimenta si mantiene all'incirca costante nelle condizioni di lavoro, e può quindi considerarsi come una grandezza definita e riproducibile. Questo può affermarsi, come riporta l'Ostwald stesso, nel caso del rosso Congo: può affermarsi pure, aggiungo io, nel caso dell'acido molibdico, poichè le misure del Rosenheim ci insegnano che la conducibilità delle sue soluzioni è univocamente definita dalla loro concentrazione, e non dipende dalla loro « età », nè dall'essere state sottoposte a riscaldamento più o meno prolungato, e anche le misure polarimetriche da me rese note in lavori precedenti mostrano che il potere rotatorio dei suoi complessi con acidi attivi è indipendente dal modo di preparazione e dall'età del preparato, dentro i limiti degli errori sperimentali: ugualmente definita è la capacità di tutte queste soluzioni di catalizzare la idrolisi degli esteri, secondo le misure del Neizert, e infine, secondo tutte le determinazioni crioscopiche del Rosenheim e mie, esiste pure uua relazione univoca fra concentrazione e punto di congelamento. Tutto questo basta per poter assegnare un significato definito a questi ultimi dati e potere quindi parlare di numero di molecole nelle soluzioni dell'acido molibdico e dei suoi derivati senza timore di usare espressioni indeterminate.

Resta, piuttosto, da risolvere la questione, del *significato* che hanno questi risultati crioscopici nel caso di soluzioni colloidi o contenenti almeno colloidi frammisti a cristalloidi, come è il caso

delle soluzioni di cui io mi sono occupato. Si sente infatti qualche volta accennare in modo più o meno vago (e questa è la seconda specie di obiezioni) che le leggi delle soluzioni diluite non hanno più valore nel caso dei colloidi, sul cui stato non possono fornirci indizi. Di fronte a tutto ciò è da dichiarare ben netto che il risultato delle misure crioscopiche è altrettanto definito per le soluzioni colloidi come lo è per le soluzioni ordinarie: il valore della pressione osmotica, comunque misurata, indica il numero di granuli del colloide esistenti nella soluzione, allo stesso modo come nel caso di soluzioni ordinarie si dice che misura il numero di molecole disciolte (1), e per mezzo dello stesso coefficiente di proporzionalità.

Alle conclusioni sopra esposte si arriva senz'altro coll'aiuto della teoria di van't Hoff, nella sua forma usuale (basata dunque sull'esistenza della diffusione in liquido libero e quindi della pressione contro gli ostacoli che vi si frappongano). Nella sua Kolloidchemie, veramente, Wo. Ostwald sembrerebbe disposto a negare alle tipiche soluzioni colloidi la capacità di una vera e propria diffusione, in quanto che egli sostiene che, pure essendo i granuli dei colloidi dotati di moto Browhiano, solo *casualmente* questi moti possono determinare la migrazione di qualche granulo dai punti dove la sospensione è più concentrata a quelli dove è più diluita (2). Egli aggiunge pure che questa diffusione dei colloidi, nei pochi casi in cui è stata constatata, è essenzialmente aiutata dal fatto che il moto Browniano, come si è sperimentalmente osservato dallo Zsigmondy, è meno intenso nelle sospensioni più concentrate e più intenso nelle più diluite.

A questo però si può replicare che la teoria della diffusione di Einstein (la quale, essendo basata sul principio della equipartizione della energia cinetica di traslazione e di rotazione, è ugualmente applicabile alle vere soluzioni, o dispersoidi molecolari, come alle sospensioni colloidi o magari alle sospensioni più grossolane, riconoscibili al microscopio) permette di ritrovare *a priori* le leggi sperimentali della diffusione proprio basandosi sul principio che i moti delle molecole (e i movimenti Browniani delie sospensioni colloidi)

(1) Quando si dice che esso ci fornisce il peso molecolare della sostanza si usa un modo di dire inesatto che è solo lecito in quanto è una espressione convenzionale universalmente accettata.

(2) 2te. Aufl., 261.

sono retti esclusivamente dal *caso*, sia per quanto concerne la velocità che la direzione di essi (e la lunghezza del cammino libero), e che, in soluzione diluita, sono affatto indipendenti dalla concentrazione (ciò che equivale alla costanza del coefficiente di diffusione): che le emigrazioni causali, che ammette anche l'Ostwald, sono perciò pienamente sufficienti a determinare la diffusione dei colloidi. Che se poi in alcuni casi si è osservato che il moto Browniano è più intenso in soluzione diluita, questa potrà essere una circostanza di più favorevole alla diffusione (in quanto equivarrebbe a un crescere del coefficiente di diffusione col crescere della diluizione), ma è tutt'altro che indispensabile. Tutt'all'opposto, sarebbe necessario che il moto Browniano col crescere della diluizione si attenuasse e finisse col ridursi a nulla, per poter negare ai colloidi la capacità di diffondere e quindi di esercitare pressione osmotica; chè anzi, in un certo senso, si può sostenere che il coefficiente di diffusione dei colloidi è relativamente maggiore che pei cristalloidi, poichè, secondo la formula di Einstein, esso varia inversamente al raggio della molecola, mentre il « peso molecolare » cresce proporzionalmente alla terza potenza del raggio stesso.

Allo stesso risultato conduce anche la teoria di Planck, come risulta dal ragionamento seguente. All'estendere alle soluzioni colloidi le formule termodinamiche che il Planck stabilisce per le soluzioni diluite si posson fare obiezioni partendo da due punti di vista opposti. Da una parte si può dire che, di fronte ai fenomeni di variazioni nella dispersità dei colloidi, e al variabile assorbimento che esercitano sui cristalloidi eventualmente presenti (molecole neutre o ioni) è dubbio se possa applicarsi il presupposto di questa teoria, che cioè siano indipendenti dalla diluizione sia la energia interna specifica che il volume specifico del solvente e della sostanza disciolta (cioè del colloide). Dall'altra si può dire che, se si ammette i colloidi essere non vere soluzioni, ma semplici sospensioni, cioè poco meno che dei miscugli meccanici, non è più il caso di applicarci quelle formule termodinamiche che valgono per le soluzioni vere, cioè per sistemi che devono la loro origine a relazioni assai intime fra le molecole del solvente e della sostanza disciolta. Questa obiezione è quella di minor valore, e perciò ce ne libereremo per prima. L'argomento addotto, che cioè i colloidi sono poco meno che dei miscugli meccanici, può essere ben volentieri accolto per concluderne che, a buon conto, si potrà dunque ammettere anche pel colloide un

volume ed una energia interna specifica costanti (che sono premessa necessaria per applicare le formule delle soluzioni diluite) e quindi per dedurne, collo stesso artificio usato dal Planck, anche una entropia specifica costante, per il solvente non meno che per il colloide, ovvero, che la entropia totale è funzione lineare della concentrazione. a meno di un termine addittivo, costituito dalla costante di integrazione. Per determinare questa costante il Planck, come si è ricordato da principio, ricorre a una gassificazione totale della soluzione per via continua, e poichè in questa gassificazione è esplicitamente ammesso che si può passare attraverso stati labili, inclusovi quello finale, gassoso, possiamo supporre che anche i nostri granuli colloidi si possano trasformare in altrettante molecole gassose, il cui numero relativo (espresso cioè in grammi-molecole) sarà dato, come per qualunque altro gas, dal numero dei granuli contenuti nella soluzione diviso per il numero di Avogadro. Naturalmente avremo cosi un numero assai piccolo di fronte al numero di grammi-molecole del solvente, e per tal modo si verrà a dimostrare, con un rigore non inferiore a quello realizzato per le soluzioni ordinarie, che le soluzioni colloidi possono anch'esse venir considerate come soluzioni diluite anzi diluitissime, le cui formule saranno perciò integralmente applicabili loro. Con dimostrazione più sintetica ed intuitiva, ed utilizzando quel ravvicinamento fra entropia e probabilità dovuto al Boltzmann e volgarizzato dal Planck, possiamo dire che, anche chi ammette che le soluzioni colloidi sian poco più che miscugli meccanici, deve riconoscere che un Solo ripartito uniformemente in una grande quantità di liquido costituisce un sistema più probabile di una sospensione concentrata del Solo stratificata sotto al solvente puro: la entropia del primo sistema è perciò superiore, e sia pur di poco, a quella del secondo, e a patto di ammettere che di questo aumento di entropia una parte va pure a carico del solvente, se ne deduce senz'altro che una simile soluzione deve manifestare variazioni nel punto di congelamento, nella tensione di vapore ecc. di fronte al solvente puro. Naturalmente, per concretare queste variazioni in formule matematiche occorrerebbe valutare coi metodi della meccanica statistica le probabilità dei due sistemi, ciò che del resto è probabile che non presenterebbe eccessive difficoltà, ma in ogni caso dovrebbe condurre alle formule della teoria di Planck.

Veniamo ora all'altra obiezione, secondo cui nelle soluzioni colloidi, dove il grado di dispersione è così variabile, e intervengono

pure come fattori di variazioni l'assorbimento superficiale, la idratazione ecc., dei granuli ecc., non si può parlare di una costanza della energia interna o del volume specifico, come richiedono le formule del Planck. A questo si può rispondere, con una specie di riduzione all'assurdo, che negando questo si verrebbe a negare la linearità del volume e della energia totale per ogni data soluzione, e quindi, per la ferrea logica delle formule matematiche, a considerare le soluzioni colloidi come assimilabili alle soluzioni concentrate dei cristalloidi, cosa che nessuno al giorno d'oggi ammette, e alla quale contraddicono, in ogni caso, le piccolissime variazioni nel punto di congelamento, tensione di vapore, ecc. delle soluzioni colloidi.

È questa una risposta che, per dimostrare troppo, potrebbe anche sembrare di dimostrare troppo poco, onde a commento aggiungeremo che le variazioni nella dispersità, nella idratazione, nell'assorbimento superficiale dei granuli, non sono, almeno nella massima parte dei casi, funzioni univoche della concentrazione (ed eventualmente della pressione e temperatura), come è necessario perchè la termodinamica possa tenerne conto, ma sono determinate o dal tempo (che la termodinamica ignora) o dal modo di formazione, cioè in ogni caso da fenomeni irreversibili che sfuggono alla termodinamica in quanto è scienza degli equilibri. E per queste ragioni esse non possono essere addotte contro la estensione delle leggi delle soluzioni diluite (leggi termodinamiche) alle soluzioni colloidi. Le leggi delle soluzioni diluite rendon conto dello stato attuale di dispersità della soluzione colloide, non di quello che è stata prima o che sarà per diventare in seguito, poichè tali passaggi avvengono in modo irreversibile.

Se perciò (e questa è la conclusione praticamente interessante) nella formazione di una soluzione colloide si osserva una notevole variazione di energia libera, o, con più facilità sperimentale, di energia interna (svolgimento di calore), questo non deve attribuirsi alla soluzione in toto, come un calore di diluizione, ma considerarsi piuttosto come calore di formazione di quell'aggregato, ancora assai misterioso nella sua costituzione, che si chiama il granulo colloide. Perchè infatti io ritengo che, conoscendosi ormai abbastanza bene quale è la natura delle soluzioni colloidi dal punto di vista fisico, convenga ormai rivolgere maggiormente l'attenzione a quella che si può chiamare la costituzione dei granuli colloidi sotto il punto di vista chimico. E mi spiego: nel trattare delle soluzioni colloidi, al

giorno d'oggi, si suole insistere con particolare predilezione sulle nuove manifestazioni che questo stato ci rivela, dovute essenzialmente alla importanza che assume in questo caso la energia di superficie. Wo. Ostwald ha a questo proposito delle pagine veramente suggestive e pittoresche; ma non si dà abbastanza rilievo alle vecchie manifestazioni di energie che là ancora sussistono, e cioè a quelle della energia chimica. Se le soluzioni colloidi, considerate come sospensioni eterogenee, si distinguono dagli ordinari sistemi a due fasi per la enorme estensione che in esse assume la superficie di contatto delle due fasi, e quindi per la importanza che acquista la energia di superficie, d'altra parte, considerate come soluzioni ordinarie (e la teoria cinetica, come si è sopra ricordato, non fa differenza qualitativa tra le soluzioni tipiche, p. es. di NaCl in acqua e le sospensioni più rozze, p. es. di mastice o di gomma gutta), si distinguono da esse per la grande diminuzione della superficie di contatto fra solvente e molecole disciolte: le manifestazioni chimiche, che hanno a loro sede a questa superficie di eterogeneità, sono per tal modo straordinariamente ridotte nel loro ammontare, ma non annullate. Nei fenomeni di assorbimento fra colloidi e cristalloidi, o fra colloidi, noi dobbiamo perciò vedere gli albori (o, se si vuole, il crepuscolo) della reazione chimica la precipitazione vicendevole di due colloidi di segno opposto è qualitativamente lo stesso fenomeno della unione di due ioni di segno opposto per formare un sale indissociato, di cui sia raggiunto il limite di solubilità; l'assorbimento di ioni o di molecole neutre per parte della superficie di un granulo colloide è qualitativamente analogo alla formazione di un sale complesso (ammoniacato, acquato, etc.) per addizione di NH_3 o di H_2O agli ioni o alle molecole neutre di un sale semplice. Se in questo caso la addizione ha luogo secondo semplici rapporti stechiometrici, e in quello del colloide no, la differenza risiede solo nel fatto che le molecole di NH_3 hanno disponibile tutta la loro superficie, mentre solo pochissime delle molecole chimiche SiO_2,Fe_2O_3 che costituiscono un granulo colloide di idrato silicico o ferrico si trovano in questo caso. Ciò determina alterazioni non qualitative, ma essenzialmente quantitative nelle manifestazioni della affinità chimica, la cui natura pur tuttavia sussiste sempre, e scopo futuro della chimica dei colloidi sarà il seguire la variazione graduale di queste manifestazioni. Allo stesso modo che Svedberg. studiando l'assorbimento delle sospen-

sioni di oro, ha constatato che, col crescere del grado di dispersione, finisce col divenire identico a quello delle soluzioni dei sali di oro, così dovrà constatarsi un passaggio graduale fra i fenomeni dell' assorbimento e quelli della combinazione a proporzioni definite col crescere della dispersità.

Si ripeterà così nello studio delle soluzioni colloidali la stessa vicenda che si è avuta nello studio delle soluzioni vere e proprie: per lunghi anni, sotto l' influenza della teoria di van't Hoff e di Arrhenius, si prendeva un po' troppo alla lettera la funzione di «vuoto» che attribuiscono al solvente le formule del primo, e si trascurava tutte le possibili azioni fra solvente e sostanza disciolta, e si considerava solo le proprietà cinetiche, elettriche etc. delle molecole disciolte. mentre oggi si riconosce sempre più la parte importante che spetta al solvente nei fenomeni delle soluzioni, e si va diffondendo la idea che almeno ogni ionizzazione (e forse ogni dissoluzione in genere) sia accompagnata da una solvatizzazione, se anche la teoria dei solvati non si può dire che abbia per ora raggiunto la sua forma definitiva e al riparo delle obiezioni.

Allo stesso modo, dopo di avere studiato a fondo i fenomeni dovuti alla energia di superficie e alle cariche elettriche dei granuli colloidi, si dovrà qualche volta passare a studiare le reazioni chimiche dei colloidi: e forse da questi studi verrà uno schiarimento sopra la natura della affinità chimica in generale, così come gli studi del Perrin e di altri sopra le più rozze sospensioni colloidi (quelle della gomma gutta e del mastice) ci hanno fornito dati preziosi concernenti le soluzioni vere e proprie, gli atomi, e le molecole. [1].

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

[1] *Nota aggiunta durante la stampa.* Dopo che questa nota era già stata redatta è comparso nel Jour. Am. Chem. Soc. (*35*, **317-333**) un notevole studio di Richard O. Tolman sulla teoria termodinamica delle soluzioni colloidi. Mi piace di constatare che in quanto si riferisce ai rapporti fra colloide e solvente le idee di questo A. concordano completamente con quelle esposte nella presente nota. Così, nello stabilire la equazione (**3**) a pag. **319**, l'A. ammette che anche pel dispersoidi valgano le leggi semplici di van't Hoff, e in tutta la sua nota in genere egli ammette che le variazioni che si osservano nelle soluzioni colloidi dipendano essenzialmente dalle variazioni nella tensione superficiale, carica elettrica etc., dei granuli colloidi, e non interessino perciò il solvente che indirettamente (variando il numero dei granuli dispersi). Inoltre a pag. 325 è espressamente confermato che non esiste linea di divisione fra le soluzioni colloidi e le ordinarie.

Le due radici dell'equazione di Ostwald

Nota di ARRIGO MAZZUCCHELLI.

(Giunta il 29 settembre 1913).

Come è noto, la cosidetta formula di diluizione di Ostwald

$$(1) \qquad \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = K$$

permette di calcolare il grado di dissociazione α di un elettrolito binario, a cui possa applicarsi la legge di massa, in funzione del volume V di soluzione in cui è sciolta la gr. molecola di esso, e di una costante K, caratteristica per ogni singolo elettrolito. Risolvendo infatti rispetto ad α la equazione di secondo grado

$$(2) \qquad \alpha^2 + KV\alpha - KV = 0$$

se ne ottiene:

$$\alpha = -\frac{KV}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{KV}{2}\right)^2 + KV}.$$

Poichè tanto K che V sono sempre grandezze positive, le due radici che così si ottengono sono una positiva e una negativa, e la prima di esse, che è sempre una grandezza minore dell'unità, viene presa come unica soluzione valida della equazione in base alla considerazione che il grado di dissociazione non può essere altro che positivo, e minore, o al limite uguale alla unità. Nessuno, che io sappia, si è curato di stabilire quale è il significato della seconda radice.

La questione, tuttavia, si presenta abbastanza interessante. La grandezza α è data infatti dalla risoluzione di una equazione di secondo grado: tutte le equazioni di secondo grado han due radici, che, dal punto di vista algebrico, sono perfettamente equivalenti fra loro; tuttavia nel caso attuale ci si vede obbligati a scegliere, in base a considerazioni affatto estrinseche, una sola delle due, scartando inesorabilmente l'altra.

In quanto segue mi propongo mostrare che è facile risolvere l'apparente contradizione.

Occorre infatti considerare che la grandezza α, che viene usualmente chiamata grado di dissociazione, rappresenta in realtà una frazione di gr. molecola, cioè una quantità ponderale che può benissimo essere sia positiva (se vien aggiunta ad altre) che negativa (se vien sot-

tratta). Riconduciamo infatti la formula di Ostwald alla sua forma originale, colla quale, basandosi sulla legge di massa, si stabilisce una relazione fra le concentrazioni delle varie specie di molecole, e scriviamo dunque:

$$(3) \qquad \frac{c^2}{C-c} = K$$

ove C è la concentrazione totale dell'ettrolito, c quella dei suoi ioni, e quindi C—c quella delle molecole neutre. Con facile trasformazione diventa:

$$(4) \qquad c^2 + Kc - KC = 0,$$

equazione che si sarebbe potuta senz'altro ricavare dalla (2) dividendola per V^2 e ponendo $\frac{\alpha}{V} = c$, $\frac{1}{V} = C$, ma per via puramente algebrica, e senza porre più in evidenza, come è desiderabile, il senso fisico della formula. Risolvendola si ha allora:

$$c = -\frac{K}{2} \pm \sqrt{\frac{K^2}{4} + KC}$$

equazione che corrisponde anch'essa a due valori di segno contrario. In questo caso però i due valori non rappresentano più, come usualmente si dice, gradi di dissociazione, ma concentrazioni, e le concentrazioni possono benissimo ammettersi negative, purchè si voglia concedere che la formula Ostwaldiana non risponde solo alla domanda: in quale ammontare si dissocia un gr. molecola, sciolta nel volume V, ma a quella, più generale: in quali proporzioni (cioè, con quali concentrazioni) occorre mescolare anioni, cationi e molecole neutre per avere una soluzione in equilibrio di dissociazione e della concentrazione totale C. In tal caso qualcuna delle concentrazioni deve esser negativa se si è aggiunto un eccesso di elettrolito in forma, p. es., di molecole neutre, ed è quindi necessario sottrarne il di più, in forma di ioni, perchè la concentrazione totale non oltrepassi il valore dovuto. In tal caso, chiamando c_1 la radice positiva, $-c_2$ la negativa, si vede che la formola di Ostwald dà due modi di preparare la soluzione in questione. Uno di essi (ed è quello più utile a conoscere per la pratica) consiste nel mescolare, per ogni unità di volume:

c_1 anioni,
c_1 cationi,
$C - c_1$ molecole neutre.

L'altro invece consiste nel mescolare:

$$C-(-c_2) = C + c_2 \text{ molecole neutre,}$$
$$- c_2 \text{ anioni,}$$
$$- c_2 \text{ cationi,}$$

ossia togliere dalla soluzione dette quantità di ioni, ed è evidente che ci rimarranno solo C molecole che, anche se introdotte in forma neutra, si dissocieranno parzialmente sino a ristabilir l'equilibrio. Si vede così come effettivamente anche la seconda radice rappresenti una risposta esatta alla questione posta. È una risposta, tuttavia, che potrebbe considerarsi un po' magra, se non ci fosse da tener conto di un'altra circostanza, e cioè che anche le seconde quantità soddisfanno in sè alla legge di massa, ovvero, in altre parole, che mescolando insieme (senza sottrarre, dunque) per ogni unità di volume c_2 anioni e cationi, e $C + c_2$ molecole neutre si realizza un miscuglio che corrisponde senz'altro alle condizioni della legge di massa. Basta riflettere infatti che, $- c_2$ essendo una radice della equazione originale $\frac{c^2}{C-c} = K$, deve valere la relazione:

$$\frac{c_2^2}{C + c_2} = K .$$

Risulta, in conclusione, che la formula di Ostwald, che è basata sulla legge di massa, e ha, algebricamente considerata, due radici, colla sua risoluzione ci indica effettivamente la composizione di due miscugli che soddisfanno ognuno di per sè alla legge di massa, e che forniscono ambedue la soluzione voluta dalle condizioni del problema, ma in modo diverso: nell'un caso, cioè, addizionando ioni e molecole neutre, nell'altro sottraendo dalle molecole neutre gli ioni.

Non è forse superfluo vedere quali sono le relazioni fra le concentrazioni delle varie specie di molecole nei due miscugli; esse ci sono date dalla teoria delle equazioni di secondo grado. Così sappiamo che il coefficiente della x è uguale alla somma algebrica delle due radici, cambiata di segno: riferendoci dunque alla (4) ne deduciamo $c_2 - c_1 = K$, ovvero:

$$(5) \qquad c_2 = c_1 + K.$$

Si vede dunque che la concentrazione degli ioni nella soluzione più concentrata è uguale a quella della più diluita aumentata di K. Cha cosa è K? In quanto ci si limita alla considerazione della iso-

terma si usa dire che la grandezza K rappresenta un semplice rapporto, che deve essere costante, fra le varie concentrazioni. La teoria delle dimensioni ci insegna che, invece, poichè il termine $\frac{c^2}{C-c}$ ha le dimensioni di una concentrazione, anche il suo equivalente K deve rappresentare una concentrazione, e non una semplice grandezza numerica. E in realtà, sebbene le considerazioni relative alle dimensioni siano poco usuali (ed è male: così, dal solo fatto che il coefficiente di diffusione ha le dimensioni $\frac{L^2}{T}$, si sarebbe forse potuto dedurre la relazione stabilita da Einstein, [Z. Elek., *14,* 237]) pure nei trattati elementari di chimica fisica quando si vuol dare una idea concreta di K si dice che rappresenta la metà della concentrazione totale a cui il sale è ionizzato per metà, o piuttosto, direi io, quella concentrazione degli ioni a cui essi sono in equilibrio con una uguale quantità di molecole neutre. Vediamo, così, come questa grandezza che definisce l'equilibrio numericamente più semplice, (e anche termodinamicamente più singolare, poichè in esso, secondo l'espressione di van't Hoff, il lavoro della affinità chimica è nullo) ha una parte importante nelle relazioni fra queste due soluzioni, le cui composizioni dipendono da una stessa equazione numerica. Si sa pure che nelle equazioni di secondo grado il termine noto è uguale al prodotto delle radici, cambiato di segno: dunque, riferendoci ancora alla (4), deduciamo: $c_1 c_2 = KC$, formula la quale stabilisce una curiosa relazione. Essa ci mostra cioè che gli anioni presenti nella unità di volume della soluzione più diluita e i cationi della più concentrata (o viceversa) sarebbero in equilibrio, nello stesso volume, con una quantità di molecole neutre corrispondenti alla concentrazione totale della soluzione, voluta dal problema [1].

Per avere le relazioni fra le concentrazioni delle molecole neutre nelle due soluzioni, non c'è altro che sottrarre l'una dall'altra, e cioè, tenendo conto della (5):

$$(6) \qquad (C + c_2) - (C - c_1) = K + 2\,c_1 = 2\,c_2 - K.$$

Anche qui, come si vede, ha una parte importante la K, di cui sopra ricordammo il senso.

La (5) e la (6) ci danno così il modo, mediante una semplice somma algebrica, di dedurre le concentrazioni delle varie specie di molecole di una soluzione (p. es., la più diluita) da quelle della più

concentrata. Ma evidentemente la relazione non si ferma qui: anche la soluzione diluita può considerarsi come concentrata, e da essa dedursi la composizione di un'altra, ancora più diluita, che stia con essa nelle medesime relazioni in cui essa stava colla più concentrata originale, e così di seguito. Un facile calcolo mostra che la concentrazione delle varie specie di molecole di questa serie di soluzioni è data dalle formule generali:

$$C_0 + n^2K - 2nc_0 \text{ per le molecole neutre,}$$
$$C_0 - nK \text{ per gli anioni o cationi,}$$

dove, a differenza di quanto si è usato sinora, con C_0, c_0 sono indicate le concentrazioni degli ioni e delle molecole neutre nella soluzione iniziale più concentrata (fra essi vale perciò la relazione: (7) $KC_0 = C_0^2$) e con n il numero di ordine di ogni soluzione, attribuendo alla iniziale lo zero. Data la derivazione di queste soluzioni, si capisce che tutte devon rappresentare sistemi possibili, e soddisfare alla legge di massa; ma costa poco farne la prova diretta. Anzitutto, cioè, le due formule non conducono mai ad assurdi (come sarebbe se fosse zero la conc. degli ioni e non quella delle molecole neutre, o viceversa) perchè, ad es., se è verificata la relazione $C_0 - nK = 0$, in virtù della (7) vale pure l'altra: $C_0 + n^2K - 2nc_0 = 0$. Secondariamente poi le dette concentrazioni soddisfanno alla legge di massa quale è espressa dalla formula:

$$K(C^0 + n^2K - 2nc_0) = (c_0 - nK)^2;$$

tenendo infatti conto della (7), essa apparisce come una semplice identità.

Si capisce poi che si potrebbe anche fare il cammino inverso, e dalla soluzione iniziale più concentrata risalire ad altre sempre più concentrate [2]; le formule generali che si deducono, anche qui, mediante la (5) e la (6), sono:

[1] Presupposto che gli ioni di segno contrario possano esser presenti in quantità disuguali, ciò che si realizza senza difficoltà mediante un elettrolito con un ione a comune. Se consideriamo una dissociazione del tipo $PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$ non c'è nemmeno bisogno di questa limitazione.

[2] La questione è qui considerata dal punto di vista algebrico, indipendentemente dai limiti di validità sperimentale della legge di Ostwald col crescere della concentrazione.

$C_0 + n^2K + 2nc_0$ per le molecole neutre,

$c_0 + nK$ per gli ioni.

E anche queste, come è ovvio, conducono ad altrettanti miscugli che seguono tutti la legge di massa.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Il Levulosio nelle foglie di tabacco Kentucky coltivate in Italia.

Nota di F. TRAETTA MOSCA

Diversi autori si sono occupati della quistione della presenza di zucchero nelle foglie di tabacco; ma tutti si sono trovati innanzi alla difficoltà di poter ottenere una tale sostanza allo stato puro. essendo molto difficile il poterla separare dalle altre sostanze che l'accompagnano nella costituzione della materia delle foglie.

Per molto tempo prevalse l'idea che la sostanza zuccherina contenuta nelle foglie verdi venisse a scomparire durante la fermentazione, e perciò erano ritenuti sofisticati quei tabacchi i quali dimostravano all'analisi presenza di zucchero dopo il disseccamento e la confezione per l'uso.

In seguito ad una quistione sorta alla dogana inglese per la presenza di zucchero in alcuni tabacchi dolci, il Dott. U. Müller fu incaricato di studiare l'argomento. Egli difatti riscontrò nelle foglie di tabacco uno zucchero che denominò tabaccosio, il quale differiva dagli altri zuccheri naturali per essere inattivo sulla luce polarizzata. L'ottenne in forma di una sostanza giallo-pallida, gommosa, amorfa, solubile in acqua ed in alcool. Lo credette formato dall'unione di levulosio e glucosio, e perciò cercò di isolare i due composti. Invece ottenne una sostanza che formava con la calce un composto solido che deviava a destra la luce polarizzata, mentre la maggior parte della sostanza formava un composto liquido che deviava debolmente a sinistra; laonde pensò che il suo tabaccosio dovesse essere costituito da almeno tre differenti zuccheri nuovi.

Come si vede, il Müller era lungi dal trovarsi in presenza di un composto unico, e perciò capace di poter essere identificato con sicurezza; ciò dipende dal fatto, come ho detto innanzi, della difficoltà

di poter avere un prodotto puro, ed i Prof. Ampola e Scurti [1] in una loro nota sugli zuccheri nella pianta del tabacco così si esprimono « ..... lo zucchero delle foglie, in causa dei caratteri già descritti dal Müller (incapacità a cristallizzare, natura gommosa, comportamento caratteristico dei derivati ecc.) presenta alle indagini difficoltà insormontabili, al punto che anche dopo pazienti ricerche nulla di rilevante ci è stato possibile aggiungere ai dati di Müller ».

Ma se non si è ancora riusciti a separare questo zucchero allo stato puro per una difficoltà che non è stata superata, si può tuttavia cercare di avere altri dati i quali ci possono illuminare sulla natura di questo zucchero, e questo è lo scopo di questa nota.

Gr. 200 di foglie secche di tabacco Kentucky si estraggono ripetutamente con etere, si fanno essiccare e si polverizzano finemente. Indi si mettono in un dializzatore e si lasciano a temperatura ambiente. Cambio l'acqua esterna due volte al giorno. Il dializzato riduce fortemente il Fehling, tale riduzione scompare dopo quattro giorni. Distillo il dializzato a pressione ridotta, circa 40 mm., lavo bene il residuo cristallino con etere, riprendo con acqua, filtro dalla parte che non si scioglie e decoloro con carbone animale. Osservato al polarimetro devia a sinistra il piano della luce polarizzata. Evaporo di nuovo l'acqua a pressione ridotta. Preparo il fenilglucosazone: gr. 1 di residuo secco sciolgo in 10 cc. di acqua distillata, filtro dalla parte indisciolta, aggiungo gr. 1 di fenilidrazina sciolta in 10 cc. di acido acetico al 50 % e porto il tutto a cc. 25. Riscaldo a bagnomaria. Dopo circa 10 minuti comincia a separarsi una sostanza cristallina gialla che aumenta sempre più sinchè dopo circa 45 minuti la separazione è completa. Lascio raffreddare, raccolgo la sostanza su filtro, lavo ben bene con acqua, indi la cristallizzo due volte dall'alcool bollente. Ottengo una sostanza cristallina, gialla, che al microscopio si vede costituita da aghi raggruppati a ciuffo. Riscaldata rapidamente in tubicino fonde a 201° decomponendosi. E' insolubile in acqua, poco in alcool freddo, solubile a caldo da cui cristallizza per raffreddamento. Determino l'N.

Gr. 0,079 di sostanza danno N = cc. 10,6, t. 18°. P. 760; donde N = 15,44 %. Calcolato per $C^{18}H^{22}O^{4}N^{4}$, N = 15,64 %.

(1) Stazioni Sperimentali Agrarie Italiane, V. 41, p. 670. 1908.

Potere rotatorio. Sostanza gr. 0,0665. Lunghezza del tubo cm. 10, ac. acetico cc. 25, t. 22°. Deviazione — 0,23

$$[\alpha]_{22}^{D} = - 89,46.$$

Circa mezzo gramma del residuo secco primitivo tratto con 5 cc. di acqua distillata, filtro dalla parte indisciolta, raffreddo a-5° ed aggiungo gr. 0,03 di calce spenta agitando spesso. Si forma subito una massa cristallina che raccolgo su filtro, lavo con acqua spremo fra carta ed indi sotto una pressa. La spappolo di nuovo in acqua, decompongo con ac. ossalico, tolgo via l'eccesso di acido ossalico con carbonato di calce, filtro ed osservo al polarimetro: devia a sinistra.

Tratto il liquido da cui fu separato il levulosato di calce con ac. ossalico, tolgo via l'eccesso di ac. ossalico con carbonato di calce, filtro ed osservo al polarimetro. Nessuna deviazione.

Sciolgo in acqua un po' del residuo secco, aggiungo resorcina ed HCl concentrato e riscaldo, ottengo una colorazione rossa. Reazione di Seliwanoff per il levulosio.

Adunque nel dializzato delle foglie di tabacco è contenuta una sostanza zuccherina, la quale riduce fortemente il Fehling, devia a sinistra il piano della luce polarizzata, da un fenilglucosazone fondente a 204° della formola $C^{18}H^{22}O^{4}N^{4}$, che in soluzione acetica è levogiro, forma un sale di calcio insolubile in acqua, che decomposto ridà lo zucchero che devia a sinistra, dà la reazione di Seliwanoff per il levulosio. Tutti questi dati concordano per ritenere che la sostanza zuccherina contenuta nelle foglie di tabacco Kentucky sia levulosio.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

I fermenti nelle piante di tabacco Kentucky coltivate in Italia.

Nota di F. TRAETTA MOSCA

Tutti i processi che si svolgono nell'organismo vivente sia del regno animale sia del regno vegetale richiamano l'attenzione dell'osservatore sulla presenza di agenti, i quali abbiano la facoltà di favorire la trasformazione della materia per renderla atta allo scopo a cui è destinata. Tali agenti sono largamente diffusi in natura, e le azioni di essi sono così sorprendenti, che non potevano passare innosservate, e perciò furono conosciute molto per tempo. Nel 1785 Spallanzani (¹) riconobbe l'azione dissolvente del succo gastrico sull'albumina, e qualche anno più tardi Kirchhoff (²) osservò che il lievito saccarifica l'amido. Liebig e Wöhler (³) scoprirono l'emulsina, che scinde l'amigdallna, e Bussy la mirosina. Contemporaneamente il Lavoisier disse che la fermentazione del vino consiste in ciò che lo zucchero subisce una scissione chimica in alcool e CO^2, e questo era un processo di natura fermentativa. Egli ammise l'esistenza di un fermento; ma una teoria sulla sua azione non fu formulata nè dal Lavoisier nè da altri che in seguito si occuparono dell'argomento. Nè come teoria può considerarsi la supposizione di Gay-Lussac (⁴) che riteneva esser l'ossigeno il fattore principale della scissione dello zucchero, giacchè, secondo lui, il fermento si originava per mezzo dell'ossigeno. In seguito Berzelius e Mitscherlich (⁵) ritennero la fermentazione come azione catalitica o di contatto, altri invece come azione chimica ed elettrica.

Poco conoscendosi sulla costituzione chimica dei fermenti, ogni tentativo di spiegare la loro azione sarebbe vano per ora. I lavori di Pasteur sulla fermentazione alcoolica e diverse altre fermentazioni misero in evidenza che la fermentazione è dovuta alla presenza di microorganismi, e che essa è connessa con la vitalità di tali esseri inferiori, per cui tali processi dovuti a fermenti con forma definita od organizzati, debbono distinguersi da quelli che avvengono senza

(1) Spallanzani, Versuche über das Verdauungsgeschaff, Leipzig 1785
(2) Schweiggers Journal, V. 14, p. 389, 1815.
(3) Poggendorfs Ann. V. 41, p. 345, 1837.
(4) Ann. de chim., V. 76, p. 247, 1810.
(5) Liebig's Ann., Ann. XVI e Berl. Acad. Sitzb. 1841 p. 379; 1842 p. 147.

il contatto della cellula vivente e dovuti a fermenti non organizzati, o senza forma definita, che agiscono lontano dalla cellula e considerati da Kuhne come enzimi.

Veramente una tale divisione è arbitraria, entrambi sono segregati dalle cellule. Gli uni hanno bisogno della presenza della cellula per essere attivi, zimasi; gli altri sono facilmente eliminabili dalla cellula stessa, ed agiscono lontani da essa. La cellula produce fermenti che essa adopera per il suo ricambio, ed altri che essa manda fuori per completare in lontananza dei processi che a lei direttamente od indirettamente riescono utili. Noi non abbiamo dati per ritenere che l'azione dei fermenti organizzati possa essere diversa se allontanati dalla cellula. Una tale divisione fra fermenti con forma definita e fermenti senza forma fu scossa alquanto dalla scoperta di Buchner (1) che riuscì a separare dalla cellula il fermento che trasforma lo zucchero in alcool e CO^2, ed ottenerlo in forma attiva. Che per altro la facoltà fermentativa non è legata alla cellula vivente risulta anche da una osservazione di Fiechter (2) che dimostrò che l'ac. cianidrico annulla completamente i processi vitali dei lieviti, ma non la formazione dei fermenti.

I fermenti certamente hanno una parte importante nei processi vitali che si accompagnano alla vita degli organismi animali e delle piante; ma quando la vitalità è finita, quando nelle piante le foglie sono già secche, conservano ancora essi la loro azione in modo da apportare nelle foglie di tabacco quelle modificazioni per cui l'aroma si modifica, ed acquistano quelle qualità che le rende gradite ed atte al consumo?

Sulla fermentazione delle foglie di tabacco vi sono state idee disparate. Secondo alcuni essa è di origine esclusivamente enzimatica, secondo altri di origine batterica.

Il Loew (3) nel 1899 pubblicò una comunicazione sulla fermentazione delle foglie dei sigari, in cui in opposto alle idee generali veniva alla conclusione che la fermentazione del tabacco non fosse dovuta ai batterii; ma a certe parti importanti delle foglie, ad en-

(1) Die Zimasegärung - Untersuchungen über den Inhalt der Hefezellen und biologische Seite des Garungs Problems. R. Oldenburg. München und Berlin, 1903.

(2) Wirkung der Blausäure. Diss. Basel. 1875.

(3) Dep. of. Agr. Rep. n. 59. Washington 1899.

zimi ossidanti. Egli trovò nelle foglie fresche una ossidasi ed una perossidasi, poichè il succo delle foglie tingeva in bleu direttamente la tintura di guajaco, e, dopo aver perduto questa proprietà per riscaldamento a 65°-66°, la tingeva di nuovo per aggiunta di H^2O^2, ed il succo perdeva questa proprietà se riscaldato ad 87°. Questa è la temperatura di distruzione delle perossidasi, la prima delle ossidasi. Nelle foglie mature non trovò i fermenti. Nel tabacco della Florida c'è la reazione delle ossidasi nelle foglie mature, e scompare nelle fermentate, in cui però vi è sempre quella delle perossidasi. Nel tabacco del Connectikut una tale reazione manca nelle foglie mature e nelle foglie secche. Baciborski [1] dimostrò che nelle foglie secche erano scomparse le ossidasi e perossidasi, e perciò non potevano esplicare più alcuna azione nella fermentazione. Behrens [2] riprende gli studi di Loew per il tabacco tedesco. Egli trovò nelle foglie verdi ossidasi e perossidasi. Le ossidasi erano distrutte ad una temperatura di 85° e le perossidasi a 98°,5. Nelle foglie mature ebbe la reazione delle perossidasi, ma non quella delle ossidasi. Nelle foglie che cominciavano a subire una certa fermentazione trovò anche la reazione delle perossidasi, però molto meno intensa. Avendo il Loew [3] pubblicato un altro lavoro in cui dimostra la presenza di Katalasi nelle foglie di tabacco, e che le perossidasi del tabacco ossidano la nicotina poichè riscontra NH^3 col reattivo del Nessier nel distillato della reazione, il Behrens ripete delle ricerche su questo punto di vista. Egli conclude il suo lavoro col dire che nel tabacco tedesco si trovano presenti ossidasi e perossidasi. le quali scompaiono nelle foglie secche, e perciò sarebbe azzardato il ritenere esse come agenti principali della fermentazione delle foglie; le parti ossidanti delle foglie di tabacco tedesco sono inattive sulla nicotina. In un'altra comunicazione il Loew [4] conferma le sue vedute dimostrando che le foglie di tabacco secche possiedono un contenuto in acqua inferiore a quello necessario alla vita dei microorganismi, e perciò i microorganismi che si trovano sulle foglie verdi ed anche quelli che danno spore

(1) Verlag omtrent den Staat van s'Land Plantentuin te Buitenzorg over ber Jar 1898, Batavia 1899 p. 84.

(2) Cent. Bact. u. Paras. V. 1. p. 1, 1901.

(3) Chem. Zeit 1900, n. 40.

(4) Cent. Bact. u. Paras. V. 6, p. 108. 1900.

resistenti come la Botrytis, l'Oospora Nicotianae di Splendore (1) scompaiono quando il contenuto in acqua è inferiore al 26-30 %. Koning (2) ritiene che la fermentazione del tabacco sia dovuta ai batterii ed isola diverse specie batteriche che producono modificazioni alle foglie di tabacco allorquando sono inquinate con esse. Vernhout (3) nega l'esistenza di ossidasi e parossidasi nelle foglie disseccate, e perciò dice che la fermentazione del tabacco debba essere esclusivamente batterica. Boeknout e Ott. De Vries (4) dicono che la fermentazione del tabacco è un processo di ossidazione, che sono dapprima attaccate le sostanze prive d'Az., e che il ferro contenuto nelle piante agisce da catalizzatore. Iensen (5) crede che la fermentazione non sia di origine batterica, giacchè essa non è impedita dal sublimato, formolo, cloroformio, ed è accelerata con l'accatastamento di grandi quantità di tabacco. La fermentazione non è possibile con piccole quantità di tabacco, anche facendole attraversare da una corrente di aria, o aggiungendovi tabacco in fermentazione. Non avviene pure in tabacco già fermentato, o in tabacco fermentato per mezzo del vapore; la fermentazione non è favorita dall'introduzione nella massa di correnti di ossigeno. Le proprietà fermentative del tabacco possono essere create col riscaldamento nel vapore d'acqua per 10 m. a 2 ore a t. 90°-100°. Il tabacco umido può fermentare in piccola quantità e fortemente.

Come si vede le opinioni sulla fermentazione delle foglie di tabacco sono diverse; alcuni la ritengono azione enzimatica, altri batterica. Ho voluto studiare il comportamento del tabacco Kentucky coltivato in Italia rispetto ai fermenti, per vedere quali fermenti sono in esso contenuti, e quale parte abbiano nella fermentazione.

PARTE SPERIMENTALE

Gr. 100 di foglie verdi di tabacco Kentucky si pestano in un mortaio, si aggiungono gr. 200 di glicerina inglese, si mescolano bene e si lasciano stare a temperatura ambiente per 24 ore. Indi si filtra e si adopera il filtrato per la ricerca dei varii fermenti.

(1) Rivista tecnica, Roma 1899.
(2) Cent. Bact. u. Paras. V. 6, p. 566, 1900.
(3) Mededeeliugen uit s'Land Plantentuin, Batavia 1899.
(4) Biederm. Zent. 1911, p. 859.
(5) Cent. Bact. u. Paras. V. 21. p. 469, 1908.

Ossidasi. — L'estratto glicerico colora in bleu la tintura di resina di guaiaco, colora in rosso il guaiacolo. Nell'estratto glicerico riscaldato a 50° la reazione del guaiaco è ancora evidente, a 55° è debole, a 60° è scomparsa.

Perossidasi. — Se all'estratto glicerico si aggiunge la tintura di resina di guaiaco si ottiene la colorazione bleu, questa è resa più intensa dall'aggiunta di acqua ossigenata. Se si riscalda a 60° l'estratto glicerico non colora in bleu la tintura di resina di guaiaco, però la colorazione si ottiene aggiungendo acqua ossigenata, così pure riscaldando l'estratto glicerico a 70°-80°; a 85° si ottiene una debole colorazione bleu, a 88° la colorazione non si ottiene più.

Katalasi. — 1 cc. di estratto glicerico si unisce a 10 cc. di H^2O^2 al 3 % e si mettono in un apparecchio atto a raccogliere il gas che si sviluppa, e si lascia a 30°. Dopo 12 ore si ha un notevole sviluppo di gas, in modo che tutto l'apparecchio n'è pieno: circa 10 cc.

Invertina. — Si mettono in un pallone 40 cc. di soluzione di saccarosio al 20 % e 10 cc. di estratto glicerico, ed il pallone si mette in termostato a 40°. Dopo 30 minuti il liquido riduce un po' il liquido di Fehling, la riduzione aumenta col passare del tempo sinchè dopo 4 ore essa è notevolissima.

Amilasi. — 5 gr. di fecola di patate si spappolano in 10 cc. di acqua tiepida, e si fanno cadere in 50 cc. di acqua bollente. Si forma subito una massa pastosa, che diviene più consistente mantenuta per qualche minuto a 100°. Lascio raffreddare ed aggiungo cc. 15 di estratto glicerico. riscaldo per 3 ore a bagnomaria a 72°. La massa diviene più fluida, il filtrato colora in bleu la tintura di iodio e riduce debolmente il liquido di Fehling. Fo una preparazione identica però la lascio stare a t. 40. Dopo 15 minuti la massa è semifluida, dopo 12 ore è completamente liquida, passa attraverso il filtro, colora in bleu la tintura di iodio e riduce notevolmente il Fehling. Esaminando ogni giorno la colorazione della tintura di iodio e la riduzione del liquido di Fehling si osserva che, mentre la prima diminuisce di giorno in giorno, la seconda aumenta; al quarto giorno la tintura di iodio non è più colorata in bleu, ed il liquido di Fehling è fortemente ridotto, quindi la saccarificazione è completa.

Lipasi. — Mescolo cc. 5 di estratto glicerico con cc. 10 di acqua e gr. 0,25 di valerianato di etile e lascio stare a t. 30°. Preparo un'identica esperienza con estratto glicerico di fegato di vitella. En-

trambi hanno reazione neutra. Dopo 3 ore in tutti e due la reazione è acida, e vi è odore spiccato di acido valerianico.

Emulsina. — Sciolgo gr. 0,15 di amigdalina in 20 cc. di acqua distillata, aggiungo 10 cc. di estratto glicerico e metto in termostato a 40°. Dopo 12 ore la soluzione riduce notevolmente il Fehling, il che vuol dire che è stato messo in libertà del glucosio. Non è stata possibile l'osservazione al polarimetro essendo il liquido fortemente colorato.

Fermenti proteolitici. — Questi si trovano anche presenti nelle piante di tabacco, e la loro presenza sarà dimostrata in un'altra nota.

*
* *

Ho preparato anche l'estratto glicerico di foglie secche di tabacco non ancora fermentate, ed ho ripetuto con questo le identiche esperienze, però esse sono riuscite negative.

*
* *

Come risulta dalle precedenti esperienze, nelle foglie verdi del tabacco sono presenti numerosi fermenti, i quali durante la vita della pianta sono deputati alla trasformazione della materia onde renderla atta alla nutrizione cellulare ed allo sviluppo della pianta. Nelle foglie secche e non fermentate tali fermenti sono scomparsi; onde bisogna ammettere che nella fermentazione delle foglie del tabacco intervengano altri agenti, i quali trasformino le foglie in modo da renderle grate all'uso. E questi agenti esse li trovano nell'ambiente in cui avviene la fermentazione, ove vi sono anche tutte le altre condizioni opportune perchè la fermentazione si compia. Quivi l'umidità aumenta giacchè si aggiunge alle foglie in fermentazione una quantità di acqua che va dal 30 al 50 % circa secondo il prodotto che si vuol ottenere; la temperatura della massa in fermentazione si conserva da 40° a 60° ed i numerosi batteri s'impadroniscono del materiale fermentescibile e lo trasformano ciascuno secondo le proprie attività. Questa trasformazione può essere connessa sia con la vitalità dei varii microorganismi, sia con i fermenti che essi sono capaci di segregare, fermenti ossidanti o riducenti a seconda del lavoro che ognuno può compiere. E che sia così è noto che bisogna rivoltare ogni tanto le foglie allo scopo di fornire ossigeno a questi minuscoli lavoratori. Vivendo tali germi sempre in quell'ambiente è avvenuta

una selezione, sono sopravissuti quelli che hanno trovato le condizioni migliori per la loro vita. Io penso, che, disponendo di adatto materiale, non sarà difficile di poter ottenere questi lieviti allo stato puro, ed avere fermenti selezionati, e tali da migliorare notevolmente la qualità dei prodotti fermentati, così come si fa per i formaggi e per i vini, e come si tenta di fare nella lavorazione di alcuni tabacchi.

Roma — Istituto chimico della R. Università.

Il titanio ed i metalli rari n-lle ceneri delle foglie di tabacco Kentucky coltivato in Italia.

Nota di F. TRAETTA MOSCA

La presenza dei metalli rari, e tali più che per la loro diffusione per la quantità in cui essi si trovano, nel terreno, nelle rocce e nelle diverse parti della crosta terrestre, fa nascere spontaneo il sospetto che essi possano anche trovarsi nelle piante che dal terreno traggono il loro sostentamento, se coltivate in luoghi dove detti metalli si trovano, come pure nell'organismo animale che dal vegetale trae gran parte della sua alimentazione.

Il Cossa ([1]) analizzando della cenere di faggio e di orzo trovò traccie di cerio. lantanio e didimio. Traccie che riscontrò pure nelle ceneri di ossa. Ed in questo lavoro del Cossa è accennato in una nota che il Dott. Ricciardi trovò pure dei metalli del gruppo della cerite nelle ceneri del tabacco.

Bechi ([2]) riscontra il vanadio nelle piante cresciute specialmente in terreni argillosi.

Ricciardi ([3]) lo trova nella cenere di alcune graminacee che crescono sulla lava dell' Etna, la quale è ricca di vanadio.

Jock ([4]), Tschermak ([5]), Hein ([6]), dimostrano allo spettroscopio

([1]) Gazz. Chim. It. V. IX p. 126. 1979.
([2]) Atti R. Acc. Lincei, Anno 1878-79, v. 3 p. 403.
([3]) Gazz. Chim. Ital., V. XIII, p. 262. 1883 .
([4]) Bot. Ztg. 1873, p. 94 — Sust. bot. Jahresb. 1873, p. 291.
([5]) Zeit-Land. Vers. Oster. V. 11, p. 260 1899.
([6]) Sust. bot. Jahresh. 1899.

la presenza di litio nelle ceneri di carduus, cirsium, di alcune solanacee, e ranunculacee.

Lippmann (1) riscontra rubidio, cerio e vanadio nella cenere delle foglie e dei tuberi di alcune barbabietole.

I metalli rari non sono stati trovati frequentemente, forse perchè poco ricercati; onde è lecito supporre che analizzando la cenere dalle piante coltivate in terreni in cui detti metalli si trovano, si riscontrerebbero pure i metalli rari. Certamente essi sono assorbiti dalle radici, e circolano nella pianta insieme alle altre sostanze soffermandosi poi nei diversi organi, dove entrano a far parte della costituzione della cellula. Per alcuni di essi, come per il litio, si conosce che riescono velenosi, allorquando sono assorbiti in una proporzione che superi un certo limite. Nella quantità in cui ordinariamente si trovano pare che non abbiano questa azione deleteria; possono essere indifferenti, possono esplicare qualche azione nel metabolismo cellulare.

Sapendo che in molti terreni italiani si trovano sparsi dei metalli rari, ho voluto ricercarne la presenza anche nella cenere delle foglie di tabacco Kentucky coltivate in Italia.

PARTE SPERIMENTALE

Si riducono in cenere kgr. 1 di foglie di tabacco Kentucky, ed indi si calcina la cenere riscaldandola in canna di vetro infusibile in corrente di ossigeno. Si mette in una bevuta con acido cloridrico diluito e si fa bollire (2). Si filtra dalla parte indisciolta, che dopo trattamento con HCl concentrato, HNO^3, acqua regia mi risulta costituita prevalentemente di ac. silicico, ed il filtrato si sottopone ad una corrente di H^2S; non ottengo precipitato. Si fa bollire per scacciare l'eccesso di H^2S, si aggiunge qualche goccia di HNO^3 si fa bollire ancora qualche minuto e si tratta con cloruro ammonico ed ammoniaca. Ottengo un precipitato abbondante, che raccolgo su filtro, ed all'analisi risulta costituito prevalentemente di ac. fosforico e ferro con tracce di alluminio, manganese e magnesio, più dei solfati insolubili, che trasformo in carbonati ed unisco al seguente precipitato prodotto dal carbonato ammonio. Il liquido filtrato lo tratto con solfuro

(1) Ber. chem. Ges. XXI, p. 3492. 1888.
(2) Tavole del Fileti.

ammonico, niente precipitato; aggiungo carbonato ammonico, precipitato abbondante, costituito da calce, e traccie di bario. Il bario non era stato sinora trovato nelle foglie di tabacco quando nel Centralblatt del 27 agosto p. 1788 è venuta una recensione di un lavoro di J. S. Mc. Hargue sulla presenza del bario nel tabacco e nelle altre piante.

Nel filtrato si riscontra la presenza di magnesio. Si svapora a secco; il residuo si calcina sino ad eliminazione dei sali ammoniacali, si riscioglie nell'acqua, si precipita il magnesio con acqua di barite, si fa bollire, si filtra, si elimina il bario con carbonato ammonico ed ammoniaca, si riporta a secco e calcina sino ad eliminazione dei sali ammoniacali. Il residuo si mostra costituito prevalentemente di potassio con poco sodio. In questo residuo procedo alla ricerca dei metalli rari. Tratto il residuo con alcool a secco, riprendo il residuo con alcool, filtro e riporto a secco; tratto il residuo con HCl concentrato, svaporo di nuovo, arrovento debolmente il residuo su fiamma libera, e dopo raffreddamento lo sciolgo in una piccola quantità di acqua ed osservo al polarimetro.

Si vedono le due linee del litio una più intensa rossa (α) 670.8, ed una più debole giallo-arancio (β) 610.3. Si vedono del cesio le due linee bleu (α) 455.5, e 159.3 la linea gialla 584.5, le linee verdi 566.4 - 563.5. Inoltre numerose linee del titanio nel giallo-verde 538.9 - 567.5 - 566.2, nel verde 549.0 - 547.4 - 549.9 - 542.6 - 529.7 - 520.1 - 504.4, nel bleu 465.6 - 463.9, nell' indigo bleu 441.8.

Mentre il litio ed il cesio, sebbene raramente, erano stati riscontrati qualche volta nelle piante, ed anche in quella del tabacco come è accennato nel corso di lezioni del Prof. Pezzolato, il titanio non è stato ancora ricercato nè nelle piante in genere, nè in quella del tabacco. Ho voluto anche essere più sicuro della presenza di questo corpo, ricercandolo per mezzo di reazioni colorimetriche caratteristiche di questo metallo, come quella dell'acqua ossigenata di von Schönn ([1]), che produce una bella colorazione giallo limone nelle soluzioni contenenti titanio; e quella del timolo in soluzione solforica di Lenher e Crawford ([2]) che dà una bella colorazione rossa. Ho ottenuto tutte e due queste reazioni con la soluzione portata al polarimetro, e molto intense.

([1]) Zeit. f. anal. Chem. V. 9, p. 441.
([2]) Chem. Zeit. 1912, p. 1072.

Inoltre ho preparato nel modo descritto un grammo di ceneri, calcinandole in corrente di corrente di O in navicella di platino l'ho fuso con bisolfato potassico, e sciolto in 50 cc. di acqua leggermente acidulata con H^2SO^4.

Il filtrato dalla parte indisciolta riportato a 50 cc. mi dava nettamente le due reazioni sopra dette, per quanto non così intense come innanzi, essendo partito da una quantità molto minore di ceneri.

* * *

Nelle ceneri delle foglie di tabacco Kentucky ho riscontrato il litio, il cesio, il titanio, oltre gli altri corpi già precedentemente trovati. Fra questi il bario riscontrato recentemente da Hague, il quale crede che si trovi in forma di un composto organico, e gli attribuisce una parte notevole nel metabolismo cellulare.

In quale forma trovasi il titanio, quale la sua azione? Bisogna ammettere che ancha esso trovasi in combinazione organica, e che non sia estraneo al ricambio cellulare potendo agire come catalizzatore nel chimismo delle funzioni della cellula.

Roma — Istituto Chimico R. Università.

Alcune ricerche sull'estratto etereo delle foglie di tabacco Kentucky coltivato in Italia

Nota di F. TRAETTA MOSCA

Uno dei requisiti più importanti che debbono presentare le foglie del tabacco è quello della sostanza e pastosità, comprendendo con ciò il quantitativo in cera, grasso e resina, ed inoltre un profumo molto gradito. La maggior parte di queste sostanze passano nell'estratto etereo, anzi nelle analisi ordinarie delle foglie di tabacco la cera, i grassi la resina si dosano insieme, essendo difficile separarle le une dalle altre, esaurendo prima con etere un peso determinato di foglie, e poi con alcool e pesando insieme i due estratti convenientemente preparati. Sebbene la resina del tabacco abbia una grande influenza sul gusto di esso, pure sinora pochi hanno cercato di studiarne la

natura. Il Kissling [1] dalle foglie di tabacco separa tre resine, una solubile in etere leggiero di petrolio (t. eb. 35°-55°), una in etere solforico, ed una in alcool. Egli crede che quella solubile in etere di petrolio sia pochissimo ossidata, che assorba facilmente ossigeno, per trasformarsi in acidi resinosi che sono insolubili in etere di petrolio, ma solubili in etere solforico, e questi per ossidazione maggiore divengono insolubili in etere soltorico e solubili in alcool. ed ossidati ancora di più formano acidi insolubili in alcool e solubili negli alcali diluiti. Questo è quanto si conosce sulla resina delle foglie di tabacco.

Inoltre Kissling [2] dall'estratto etereo delle foglie di tabacco separa una sostanza insolubile a freddo nell'alcool, e che cristallizza dall'alcool bollente. Si presenta come una massa bianca, splendente che fonde a 63°, a cui attribuisce la formola $C_{70}H_{140}O_2$.

T. E. Thorpe e J. Holmes [3] ottengono una sostanza fondente a 63°-63°8, che all'analisi si mostrava costituita di C e H, C=84. 9 %, H=14. 7 %, ossia era un idrocarburo. Per cristallizzazione frazionata dall'etere ottengono due idrocarburi diversi, uno fondente a 67.8°-68,5° della formola $C_{31}H_{64}$ che ritengono identico all'hentriacontane di Kraft [4]; e l'altro fondente a 59.3° - 59.8° che sembra simile all'heptacosane di Kraft. Essi credono che la sostanza isolata da Kissling e ritenuta da questi come cera, sia piuttosto un miscuglio dei due idrocarburi.

Kissling [5] risponde ai precedenti col dire che le analisi della sostanza da lui isolata dimostrano come essa non sia un idrocarburo saturo, ma un etere di alto peso molecolare di alcooli ed acidi della serie delle paraffine, e come da questi eteri possano formarsi degli idrocarburi con la combustione è cosa facile.

Ho voluto portare un piccolo contributo alla conoscenza di questa sostanza bianca, e della resina.

PARTE SPERIMENTALE

Kgr. 20 di foglie di tabacco Kentucky si estraggono ripetutamente con etere, si distilla l'etere, e si ottiene circa kgr. uno di estratto. L'estratto si riprende con alcool a freddo. si scioglie in

(1) Chem. Zeit. 1900 - 24 - 499.
(2) Ber. Deut. Chem. Ges. 16. 2432 - 1883.
(3) Trans. Journ. Chem. Soc. v. 79 p. 982 - 1901.
(4) Ber. Deut. Chem. Ges. 15. 1687-1882.
(5) Chem. Zeit 1901 - 65 - 684.

parte si filtra dalla parte indisciolta, e si tratta con potassa alcoolica al 3 %. Si filtra dalla parte indisciolta, si diluisce abbastanza con acqua, si acidifica con HCl e si estrae con etere. Si distilla l'etere. Il residuo si lascia seccare per diversi giorni su H^2SO^4, ed indi si tratta con etere di petrolio. Si filtra dalla parte indisciolta, e si distilla l'etere di petrolio. Il residuo si riprende con etere, si agita con liscivia di soda, si separa l'etere, che si lava con soluzione diluita di HCl, si distilla l'etere. Il residuo lo riprendo con alcool, aggiungo carbone animale, e lascio stare per diversi giorni, indi filtro e distillo l'alcool. Il residuo lo secco in stufa a 100° per diversi giorni sino a peso costante.

In queste ricerche mi sono occupato della parte dell'estratto insolubile in alcool, e di quest'ultima solubile nell'alcool, nell'etere, e nell'etere di petrolio, e che ritengo sia la resina delle foglie di tabacco.

Parte insolubile in alcool freddo. Questa si scioglie in alcool bollente, e per raffreddamento si separa come gelatinosa; raccolta su filtro e sciolta per diverse volte in alcool bollente in ultimo si presenta bianca gelatinosa, ai microscopio non ha alcuna forma, seccata diviene come squamosa, bianca, fonde a 62°-63°. E' insolubile in acqua, solubile in etere solubile in alcool bollente, in acetone bollente. Dà la reazione di Liebermann-Burchard degli eteri della colesterina, ossia si pone un pò di sostanza in un tubo da saggio, si scioglie in poco cloroformio, si aggiunge qualche goccia di anidride acetica e si fa cadere a goccia a goccia attentamente ac. solforico. Si ha una colorazione rosso-rosea, che dopo un po' diviene bleu e poi verde. All'analisi mi ha dato i seguenti risultati. Sostanza gr. 0,0532, CO^2 = gr. 0,1478, H^2O = gr. 0,0741. Onde C - 75,76 % H - 15,70 %, O = 8,54 %.

Resina delle foglie di tabacco. Si presenta come una massa rosso-malaga di consistenza pastosa, insolubile in acqua, solubile in etere, alcool, etere di petrolio, piridina, ac. acetico. È insolubile negli alcali diluiti. All'analisi mi ha dato il seguente risultato:

I. sostanza gr. 0,2662. CO^2 = gr. 0,7602, H^2O = gr. 0,2545; C = 77,88 %, H = 10.70 %, O = 11,42 %.

II. sostanza gr. 0,2036. CO^2 = gr. 0,5804, H^2O = gr. 0,1926; C = 77,33 %, H = 10,51 %, O = 11,67 %.

Peso molecolare — Ebullioscopia in alcool

N.	Percentuale	Innalzamento temperatura	P. M.
I	1,7785	0,03	681,74
II	2,9797	0,05	691,37

Tento di preparare un derivato acetilico, benzoilico, ma senza risultato; come pure il fenilidrazone.

Derivato bromurato. Sciolgo gr, 0,33 di resina in cc. 25 di cloroformio, aggiungo a poco a poco sino ad avere una colorazione rosea persistente cc. 43,8 di una soluzione di gr. 0,57 di Br in cc. 50 di cloroformio. Lascio stare il tutto per 12 ore su KOH nel vuoto, indi evaporo il cloroformio e lascio per un giorno nel vuoto su KOH. Riprendo il residuo con alcool bollente allo scopo di eliminare la resina che non abbia reagito; sciolgo il residuo in etere e precipito con alcool. Raccolgo il precipitato su filtro, lavo con alcool ed essicco. La sostanza secca si presenta come una polvere giallognola, cristallina, al microscopio si vede costituita da granuli splendenti, insolubile in acqua, poco in alcool bollente, solubilissima in etere. Fonde decomponendosi a 118°.

Analisi. Determinazione dei Br secondo Piria e Schiff. Sostanza gr. 0,0555; AgBr = gr. 0,0860. Br = 64,68 %.

Combustione. Sost. = gr. 0,0878. CO^2 = gr. 0,1063. H^2O = gr. 0,0317. C = 33,02 %. H = 4,04 %.

Il derivato bromurato ha la seguente composizione: C=33,02 %, H=4,04 %, Br= 64,89 %.

Prodotto di ossidazione — Ossidazione con permanganato di potassa. Si sciolgono gr. 0,5157 in 50 cc. di acetone e si aggiungono a poco a poco gr. 1,25 di permanganato sciolti in acetone, e cosi il liquido assume una colorazione rosea persistente. Indi si aggiunge qualche goccia di alcool, si riscalda un po' a bagnomaria, si filtra, si svapora l'acetone. Il residuo presenta gli stessi caratteri della sostanza primitiva, però è inodore, mentre la resina ha un odore gradevole che ricorda il tamarindo.

Analisi del residuo. Sostanza: gr. 0,1867 — CO^2 = gr. 0,4863, H^2O = gr. 0,17 — C = 74,67 %, H = 10,11 %.

Si vede che la resina si è ossidata alquanto, avendo un po' più d'ossigeno nella composizione percentuale.

Ossidazione con HNO^3 : gr. 10 di resina si mettono in un pallone con 100 gr. di ac. acetico, e 100 di HNO^3 e si riscalda il pallone per otto ore a 75° circa. Come incomincia il riscaldamento avviene una reazione vivissima con abbondante sviluppo di vapori rosso-bruni, a poco a poco la reazione va diminuendo e dopo un po' di tempo procede tranquilla. Dopo le otto ore diluisco con 150 cc. di acqua calda, e per raffred damento si separa alla superficie un prodotto solido che raccolgo su filtro. Lascio seccare, è circa mezzo grammo. Ripeto di nuovo la preparazione con 10 gr. di resina, però riscaldo per due ore a 75°, per diluizione con acqua ottengo circa due grammi di prodotto. Ripeto di nuovo la preparazione partendo da 10 gr. di resina, però riscaldo per un'ora a 75°: ottengo così circa 8 gr. di prodotto. È solubilissimo in alcool, cloroformio, etere, ligroina, ac. acetico, insolubile in benzolo, e in acqua. Si scioglie in NH^3, in soda. Per purificarlo ne fo il sale d'ammonio, filtro dalla parte indisciolta, e lo riprecipito con HCl. Si presenta come una polvere giallo-tabacco, fondente a 55°-56°; a 80° si decompone. Analisi: sostanza gr. 0,1597, CO^2 gr. = 0,3278 H^2O = gr. 0,098 — C = 55,98 %, H = 6,82 %; O = 37,20 %. Calcolato per $C^8H^{12}O^4$: C = 55,81 % H = 6,97 %. O = 37,22 %. Ossia suppongo che sia un acido del tipo degli acidi esaidroftalici, come recentemente ne è stato ottenuto uno da Levy (¹) per ossidazione dell'acido abietinico con HNO^3. Forma un sale di rame polveroso celeste chiaro insolubile in acqua, un sale di bario, bianco polverulento anche insolubile, un sale sodico solubile, e un sale d'ammonio anche insolubile.

Sulla solubilità del sale d'ammonio vi è una questione da risolvere, giacchè dall'aspetto di una tale soluzione mi nacque il dubbio che essa non potesse essere anche una sospensione colloide. E difatti essa lascia vedere il fenomeno di Tindall, ed osservata all'ultramicroscopio si notano numerosi corpuscoli splendenti con frangie luminose, mobilissimi. Sottoposto alla dialisi ed osservando all'ultramicroscopio sia il liquido dializzato, sia quello contenuto nell' interno della membrana, mentre il primo presenta un campo perfettamente oscuro, il secondo presenta i soliti corpuscoli splendenti, mobilissimi,

(¹) Zeit. f. Anorg. Ch., 81, p. 150 (1913).

e molti circondati da frangie luminose. Questi caratteri corrispondono a quelli di un corpo colloide.

***

In queste prime ricerche sull'estratto etereo delle foglie di tabacco Kentucky, sono riuscito ad isolare una sostanza bianca, squamosa, fondente a 62°-63°, che mi dà la reazione di Liebermann-Burchard degli eteri della titosterina. Ed una resina, a cui credo sia legato l'aroma del tabacco, sebbene Fränkel e Wogrins [1] credano che esso sia dovuto ad un alcaloide, che si ottiene distillando il tabacco in corrente di vapore. Questa resina di elevato peso molecolare, come tutte le resine, mi ha dato un derivato bromurato in cui non vi è più ossigeno, ed un prodotto di ossidazione del tipo degli acidi esaidroftalici, il quale forma un sale d'ammonio, che presenta i caratteri di una sostanza colloide, su cui riesce splendida l'osservazione all'ultramicroscopio.

Roma, Istituto chimico della R. Università.

Proteolisi dei germogli di tabacco Kentucky
Nota di F. TRAETTA MOSCA

I fermenti proteolitici sono molto diffusi negli organismi vegetali ed animali, ed essi agiscono sulle sostanze albuminoidi decomponendole, e trasformandole in complessi atomici più semplici, e più facilmente identificabili. Quale sia la natura chimica di questo processo si conosce molto poco, giacchè del tutto ignota è la costituzione chimica dell'albumina, e dei primi gradi della sua trasformazione fermentativa, quali albumose e peptoni. Noi dobbiamo contentarci per ora di conoscere i prodotti finali della decomposizione delle albumine, aspettando per conoscerne la trasformazione graduale che gli studii progrediscano e che sia fatta luce sulla molecola albuminoide e sui suoi primi prodotti di decomposizione.

Nei germogli delle piante furono trovate delle sostanze azotate solubili provenienti da decomposizione chimica o fermentativa dell'albumina.

[1] Chem. Zeit., 1902, 26 164.

L'asparagina fu la prima ad essere trovata da Vauquelin e Robiquet; indi Schulze e Barbieri isolarono l'ac. glutammico insieme all'asparagina ed NH^3. Di poi per opera principalmente di Schulze e dei suoi collaboratori, la letteratura si arricchì di numerosi lavori sui prodotti che si originano nei germogli delle piante per azione dei fermenti proteolitici sulla molecola albuminoide; ed altri osservatori come Gornp-Besanez ([1]), Green ([2]), vau der Harst ([3]), Poehl ([4]), Krauch ([5]), Fermi e Buscaglioni ([6]), Soàve ([7]), Scurti e Parrazzoni ([8]), e numerosi altri dimostrarono la presenza di fermenti proteolitici.

Io ho voluto estendere questa ricerca anche ai germogli della pianta del tabacco, e sono riuscito ad isolare dei prodotti di decomposizione della molecola albuminoide che mi autorizzano a confermare anche in questi germogli la presenza di fermenti proteolitici capaci di decomporre l'albumina in essi esistente. Inoltre l'aver riscontrato la colina mi indica che nei germogli trovasi anche lecitina, e che questa è attaccata dai fermenti.

Behrens ([9]) trovò asparagina nei germogli di tabacco coltivati in ambiente privo di CO^2. Ed oltre di questo lavoro non vi è alcun altro che si occupi di simili ricerhe sulla pianta del tabacco, per cui ho stimato non privo d' interesse di occuparmi dell'argomento.

PARTE SPERIMENTALE

Kgr. due di germogli di tabacco Kentucky si triturano per bene in un mortajo, si aggiunge litri 3 di acqua cc. 10 di ac. acetico, si rimescolano e si mettono in un pallone; indi si aggiunge toluene, ed il pallone si mette in termostato, dove si lascia per un mese a 40°. Dopo si filtra, si spreme il residuo, ed il filtrato si concentra a bagnomaria a circa 700 cc. Lo divido in due parti.

Prima porzione — A questa porzione aggiungo acqua di barite, filtro dal precipitato formatosi, ed attraverso il filtrato faccio pas-

([1]) Chem. Ber. VII, 146, 1874.
([2]) Phylos. Transact. Royal Soc. 178. 39. 1887.
([3]) Naturforscher, XI, p. 108, 1878.
([4]) Biol. Cent. III, 252.
([5]) Landwirt. Versuchstat. 23, p. 78, 1879.
([6]) Cent. f. Bact. V, p. 125, 1899.
([7]) Le staz. Sper. Agr. 32, p. 553. 1899.
([8]) Gazz. chim. ital. 37. p. 488, 1907.
([9]) Landw. Versuch., V 41, p. 191. 1892.

sare una corrente di CO^2 per allontanare l'eccesso di barite; concentro a circa duecento cc. Dopo raffreddamento acidifico con HNO^3 e precipito con soluzione concentrata di $AgNO^3$. Raccolgo su filtro il leggiero precipitato ottenuto, il quale dovrebbe contenere le basi allossuriche, ed al filtrato aggiungo una soluzione di nitrato d'argento, sinchè in una prova, aggiungendo barite, accanto al bianco composto argenteo si separa ossido d'argento nero; allora a tutto il liquido aggiungo barite, sinchè provato con soluzione ammoniacale di nitrato d'argento dà un precipitato evidente. Raccolgo su filtro questo precipitato, il quale dovrebbe contenere istidina.

Il filtrato saturo a freddo con barite sottilmente polverizzata, ottengo un precipitato che si raccoglie su filtro; questo dovrebbe contenere arginina. Il filtrato acidifico con H^2SO^4 e HCl, raffreddando, per togliere la barite e l'argento in eccesso, filtro ed il filtrato precipito con ac. fosfowolframico. Questo precipitato dovrebbe contenere lisina e colina. Lo raccolgo su filtro, lo lavo per bene con H^2SO^4 al 5 $^0/_0$, e lo decompongo con barite; filtro ed il filtrato libero dalla barite con CO^2. Lo concentro a sciroppo; lo riprendo con alcool e aggiungo ac. picrico in soluzione alcoolica per separare la lisina, secondo il metodo di Kossel ([1]). Lo lascio in riposo per 24 ore, raccolgo il picrato su filtro, e lo fo bollire più volte con alcool assoluto. Il picrato di lisina si cristallizza dall'acqua bollente. Lascio seccare a 120° e determino l'N.

Sostanza gr. 0,1306, N cc. 21,4, t 28°, P 761,3.

N = 17,99 $^0/_0$; calcolato per $C^6H^{14}N^2O^2.C^6H^3N^3O^7$, N = 18,67 $^0/_0$.

Il filtrato da cui fu separato il picrato di lisina si unisce con l'alcool servito a far bollire il picrato e si svapora a consistenza sciropposa. Si riprende con acqua calda, si aggiunge HCl in eccesso, si filtra dal precipitato formatosi, e si estrae l'ac. picrico con etere. Si separa l'etere e la soluzione acquosa si concentra; si aggiunge un po' d'acqua, si decolora con carbone animale, e si concentra a sciroppo. Si aggiunge alcool assoluto ed una soluzione alcoolica di $HgCl^2$ in eccesso. Si ottiene un precipitato bianco cristallino, che dopo 24 ore si raccoglie su filtro, si lava con alcool, si scioglie in acqua calda e si decompone con H^2S. Si filtra per separare il HgS, ed il filtrato si concentra a bagno-maria, si riprende con alcool, e

([1]) Zeit. für physiol. Chem.. V. 26. p. 586.

si aggiunge una soluzione alcoolica di ac. cloroplatinico. Si ottiene un precipitato giallo. Si raccoglie su filtro, si cristallizza due volte dall'alcool bollente, si fa seccare a 120, e si determina il Pt. Sostanza gr. 0.0156, Pt = gr. 0,0049; onde Pt = 31.41 %. calc. per $(C^5H^4NOCl)^2PtCl^4$ Pt = 31,64 %. Dati che corrispondono al cloroplatinato di colina.

Nello scarso precipitato che dovrebbe contenere le basi allossuriche non sono riuscito ad identificare alcuna di queste sostanze, forse per la piccola quantità di esso.

Precipitato dell'istidina. — Il precipitato raccolto su filtro si lava ripetutamente con acqua, si scioglie in H^2SO^4 diluito, e si decompone con solfuro di bario. Si filtra, si aggiunge qualche goccia di soluzione di solfato di rame per togliere quel poco di H^2S in soluzione, si acidifica con H^2SO^4 e si precipita con ac. fosfowolframico. Si raccoglie il precipitato sul filtro ed il filtrato si conserva per una ulteriore ricerca. Il precipitato si decompone con barite, si toglie l'eccesso di barite con CO^2, e l'istidina si precipita attentamente con soluzione ammoniacale di nitrato d'argento. Il precipitato, raccolto su filtro, si decompone con HCl, si filtra, ed il filtrato si concentra a bassa temperatura, e poi nel vuoto su H^2SO^4. Si ebbe così una sostanza cristallina, che fu ripresa con HCl diluito e lasciata ancora nel vuoto su H^2SO^4. Dopo un certo tempo si separarono dei cristalli splendenti in forma di tavolette, che, raccolti su filtro, lavati con alcool-etere e seccati, all'analisi diedero il seguente risultato: sostanza gr. 0,0153, N = cc. 7.3, t. 22°, P 758.3, N = 18,18 %; calcolato per $C^6H^9N^3O^2.2HCl$, N = 18.42 %.

Il liquido filtrato da cui fu separato il precipitato dell'ac. fosfowolframico, si libera per mezzo della barite dell'ac. fosfowolframico, indi della barite aggiungendo la quantità occorrente di H^2SO^4, e si concentra a sciroppo. Questo ha reazione acida e lasciato raffreddare forma una massa cristallina. Si riprende di nuovo con acqua e si soprassatura a caldo con ossido di zinco, allo scopo di poter separare l'acido glutamminico dall'ac. aspartico nel caso che entrambi fossero presenti, giacchè il sale di zinco, dell'ac. glutammico è insolubile mentre quello dell'ac. aspartico è solubile. Però l'ossido di zinco si scioglie completamente, quindi acido glutammico non è presente. Acidifico il liquido debolmente con acido acetico e precipito lo zinco con H^2S. Si filtra, al filtrato si aggiunge molto attentamente del car-

bonato di rame, a giusta concentrazione si separa l'aspartato di rame in aghetti bleu.

Precipitato dell'arginina. — Il precipitato raccolto su filtro si lava per bene con acqua di barite, si spappola in acqua, si acidifica con H^2SO^4 e si decompone con H^2S. Si filtra per separare l'Ag^2S, il filtrato si libera dell'H^2SO^4 con barite, dell'eccesso di barite con CO^2, si neutralizza esattamente con HNO^3, si concentra sino a piccolo volume e si lascia stare nel vuoto su H^2SO^4.

Cristallizza così il nitrato di arginina.

La soluzione acquosa di questi scaldata con ossido di rame idrato si colorò in bleù, e concentrata nel vuoto su H^2SO^4 lasciò separare dei cristalli aghiformi di nitrato di rame arginina.

2ª *porzione.* — Si tratta il liquido con acetato basico di piombo, si filtra, al filtrato si aggiunge H^2SO^4 per separare il piombo, in quantità tale da averne circa il 5 °/₀ nel liquido. Si filtra dal solfato di piombo, ed il filtrato si precipita con ac. fosfowolframico. Si raccoglie il precipitato sul filtro e si lava per bene con H^2SO^4 al 5 °/₀. Il filtrato si libera dall'acido fosfowolframico e solforico con barite e si precipita con soluzione di nitrato mercurico. Il precipitato si raccoglie su filtro; nel filtrato si precipita il mercurio con H^2S, si filtra e si concentra a sciroppo.

Abbiamo così un precipitato dell'ac. fosfowolframico, uno del nitrato mercurico ed uno sciroppo che si analizzano separatamente.

Il precipitato dell'acido fosfowolframico [1] fu sospeso in acqua e decomposto con soluzione calda di barite.

Separato per filtrazione il precipitato baritico, al filtrato acidificato con acido nitrico si aggiunge a poco a poco nitrato di argento sottilmente polverizzato, agitando continuamente, sinchè mettendo in un vetrino da orologio una goccia del liquido e facendo scorrere lungo il vetrino una goccia di acqua di barite si formò un precipitato giallo nel punto di contatto. Allora si aggiunse barite sottilmente polverizzata sino a reazione alcalina intensa. Si ebbe un precipitato che fu raccolto su filtro e lavato con acqua contenente un po' di barite. Nel precipitato fu ricercata l'istidina e l'arginina, nel filtrato la lisina.

Il precipitato fu sospeso in acqua acidulata con H^2SO^4 e decomposto con H^2S. Il filtrato fu neutralizzato esattamente con acqua di

(1) Kossel e Kutscher, Zeit. f. physiol. Chem., V. 31, p. 165.

barite, e quindi si aggiunse nitrato di bario sino a precipitazione completa. Il filtrato fu concentrato a piccolo volume e poi si aggiunse nitrato d'argento in piccolo eccesso. Il liquido dapprima neutro divenne acido, con la barite fu dapprima neutralizzato esattamente, e poi condotto a precipitazione completa.

Il precipitato che contiene istidina fu raccolto sul filtro, e poi trattato come nell'altra porzione per identificare l'istidina. Si ottenne una sostanza cristallina identica all'altra e che fuse decomponendosi a 232°.

Al liquido filtrato, si aggiunse barite sottilmente polverizzata agitando continuamente. Si ebbe un precipitato, in cui fu identificata l'arginina trattandolo come nell'altra porzione.

Lisina. — Il liquido da cui fu separato il precipitato contenente istidina ed arginina, fu acidificato con H^2SO^4, e decomposto con H^2S. Il filtrato, riscaldato a bagnomaria per scacciare l'H^2S, acidificato con H^2SO^4 e precipitato con acido fosfowolframico. Il precipitato raccolto su filtro, lavato accuratamente con H^2SO^4 al 5 °/₀ fu decomposto con barite.

Dal filtrato si allontanò l'eccesso di barite con CO^2 ed il liquido portato a secco; il residuo fu ripreso con H^2O, filtrato dalla parte indisciolta, ed evaporato di nuovo a secco. Indi fu ripreso con alcool, e al liquido alcoolico si aggiunse una soluzione alcoolica di ac. picrico: si ebbe un precipitato, che dopo 24 ore fu raccolto su filtro lavato con alcool, e cristallizzato dall'acqua bollente.

Presentava gli stessi caratteri dell'altro ottenuto nella precedente porzione.

Lo trasformai in cloruro, perciò sciolsi il picrato in acido cloridrico diluito, estrassi l'ac. picrico con etere, e portai la soluzione acquosa a secco.

Il residuo lo sciolsi in poco alcool metilico caldo, lo concentrai alquanto ed aggiunsi alcool etilico assoluto, per raffreddamento cristallizzò il cloridrato di lisina, che fuse a 182°.

Precipitato mercurico. — Il precipitato fu sospeso in acqua e sottoposto ad una corrente di H^2S per precipitare il mercurio. Il liquido filtrato fu svaporato a bagnomaria a piccolo volume. Riscaldato con potassa e barite svolgeva ammoniaca, e dopo neutralizzazione scioglieva l'ossido di rame idrato con colorazione bleu intensa. Lasciato stare su H^2SO^4 nel vuoto, si separarono nel liquido cristalli aghiformi raggrup-

pati a stella. Raccolti su filtro e lavati attentamente fusero decomponendosi a 254°.

Sciolti in acqua diedero col reattivo di Nessler dopo qualche tempo la reazione dell' NH^3. Queste proprietà corrispondono a quelle della glutamina [1].

Ac. aspartico — Al liquido da cui si separarono i cristalli di glutamina, svaporato alquanto, si aggiunse un eccesso di alcool assoluto, e si fece gorgogliare attraverso di esso HCl gassoso. Si distillò l'alcool a pressione ridotta; si aggiunse al residuo la metà del suo volume di acqua, e poi, raffreddando in un miscuglio frigorifero, della soluzione cencentrata di soda sino a neutralizzare l'acidità e quindi una soluzione concentratissima di carbonato di potassa, e poi etere. Dopo avere agitato l'etere fu decantato, aggiunto di nuovo soluzione di soda al 33 % ed etere. Dagli estratti eterei riuniti, fu distillato l'etere, ed il residuo rimasto, distillato a pressione ridotta (8–10 mm. di pressione). Fra 100-145° distillò un olio, che fu riscaldato a bagno-maria per due ore con barite, eliminata la barite con la quantità esatta di H^2SO^4, ed il liquido concentrato prima a bagno-maria e poi nel vuoto su H^2SO^4. Dopo un po' di tempo si separò una sostanza cristallizzata in foglioline. Fu preparato nel modo già descritto il sale di rame, e tutti i dati concordavano per la presenza di acido aspartico.

Residuo sciropposo. — Questo residuo fu ripreso con alcool assoluto [2] e sottoposto ad una corrente di HCl gassoso, così si formano gli eteri etilici degli amino-acidi. Indi si procedette come fu detto per l'ac. aspartico. Il residuo dell'estratto etereo distillato a pressione ridotta passò quasi tutto sotto 100° lasciando un piccolo resto. Il distillato fu saponificato con l'aggiunta di 5 volte il suo volume di acqua, e poi concentrato prima a bagno-maria, e poi nel vuoto su H^2SO^4. Si ebbe così una sostanza cristallina che, ricristallizzata dall'acqua, si presentò nella forma caratteristica dei cristalli di leucina, i quali riscaldati davano un sublimato bianco, ed odore di amilamina. Caretteri questi che corrispondono a quelli della leucina.

(1) Chem. Cent. Bl. 1904-789.

(2) Fischer, Zeit. f. physiol. Chem. v. 33 p. 151, 1901. Fischer e Abderhalden. Zeit. f. physiol. Chem. 36 p. 268-1902.

* * *

Nei germogli della pianta del tabacco insieme ad altri fermenti, la cui presenza ho dimostrato in un altro lavoro, sono contenuti anche dei fermenti proteolitici i quali decompongono la molecola albuminoide dando origine a sostanze di natura più semplice, di cui ho identificato la lisina, l'istidina, l'arginina, la glutamina, la leucina e l'ac. aspartico. Ho ottenuto anche la colina, la quale si origina per azione di detti fermenti sulla molecola delle lecitine.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Su alcuni nitriti instabili fissati a mezzo di basi organiche

Nota I di GINO SCAGLIARINI

(Giunta il 21 giugno 1913)

Fischer [1], Hampe [2] e Lang [3] ottennero il nitrito di magnesio per doppio scambio fra nitrito di bario e solfato di magnesio. Hampe e Lang attribuirono ad esso rispettivamente le formule $Mg(NO_2)_2 . 2H_2O$ ed $Mg(NO_2)_2 . 3H_2O$. Matuschek [4] in seguito confermò la formula del Lang.

Fritz Vogel [5], riprendendone lo studio, ottenne due composti, uno con tre e l'altro con due molecole di acqua, i di cui risultati analitici stanno ad indicarci che trattasi di prodotti già in parte alterati. Tuttavia il Vogel concluse giustificando tanto la formula di Hampe quanto quella di Lang.

Pei nitrito di manganese la letteratura ci fornisce dati ancora più incerti. Micherlich, lo descrisse come una massa deliquescente ottenuta per evaporazione delle sue soluzioni nel vuoto. Lang [6], seguendo le indicazioni sperimentali di Micherlich non potè più riprodurlo, tanto che egli affermò che quando vengano concentrate le soluzioni

(1) An. Ph. Chem. Pogg. *74*, 115, an. 1848.
(2) An. Chem. Pharm. Lieb. *125*, 341, an. 1863.
(3) An. Ph. Chem. Pogg. *118*, 282, an. 1863.
(4) Chemische Industrie 1902. S. 207 ff
(5) Zeit. anorg. Chem. *35*, 385, 1903.
(6) An. Ph. Chem. Pogg. *118*, 290, an. 1863.

che lo contengono esse lasciano constantemente depositare il sesquiossido idrato.

Data però tanta incertezza sulla esistenza di questi nitriti, mi parve non privo d'interesse il tentare di ottenerli in una forma più stabile, approfittando della proprietà fissatrice che determinate sostanze possiedono.

N. S. Kurnakow (1) aveva già messo in evidenza l'azione fissatrice del cloruro platinoso e del cianuro di mercurio sugli idrati ed ammoniacati, i quali, pur esistendo in soluzione, non si possono ottenere allo stato solido se non in combinazione coi suddetti corpi, che secondo l'autore surriferito eserciterebbero però un'azione isolatrice sugli idrati ed ammoniacati in generale.

G. A. Barbieri e F. Calzolari (2), in seguito, ricorrendo a basi organiche come l'esametilentetrammina e la caffeina, isolarono un gran numero di « nuove forme di idratazione labili » nelle quali, secondo gli autori, le suddette basi non sarebbero legate all'atomo metallico, ma si addizionerebbero alle molecole dei sali idrati esistenti in soluzione. In generale tali basi fissano una forma di idratazione assai elevata.

Usando nel mio caso una di queste ultime sostanze, si poteva prevedere che il possibile complesso che ne sarebbe risultato, avrebbe dovuto avere assai più di tre molecole di acqua per una di nitrito, come nel caso del nitrito di magnesio ottenuto dal Lang. L'esperienza confermò pienamente le previsioni; diffatti, colla esametilentetrammina, che a tale uopo si presta assai bene, potei ottenere stabilissimi e ben cristallizzati i nitriti di magnesio e di manganese contenenti ciascuno, per un atomo di metallo, dieci molecole di acqua. Ad essi spettano le seguenti formule:

$$Mg(NO_2)_2.10H_2O + 2C_6H_{12}N_4 \qquad Mn(NO_2)_2.10H_2O + 2C_6H_{12}N_4.$$

Nella stessa maniera ho pure preparato una serie di cristalli misti, contenenti in vari rapporti i precedenti nitriti e quelli di cobalto bivalente e di nichel, che, a causa della loro estrema solubilità in acqua, non possono essere isolati soli.

Mentre il nitrito di manganese non può essere ricristallizzato senza parziale alterazione, quello di magnesio vi si presta assai bene,

(1) Zeit. anorg. Chem. *17*, 221, 1898.
(2) Rend. R. Acc. Lincei *19*, II, 584 (1910); ibid. *20*, I, 119 (1911).

tanto che si possono ottenere cristalli ben formati, suscettibili di misure cristallografiche. Il dott. Billows [1] della università di Padova, che li ha misurati, così li descrive:

Individui incolori ialini tabulari secondo [001] e [100], della lunghezza media di due mm.

Classe di simmetria: ω7 (olosimmetrica dei sistema triclino).

Forme: {010}, {100}, {001}, {110}, {$\bar{1}$01}, {011}, {021}, {11$\bar{1}$}.

Costanti: $a:b:c = 0,8461:1:0,8460$

$$\alpha = 126^{0},5' ; \beta = 49^{0},10' ; \gamma = 121^{0},15'.$$

Predomina la forma {010} con facce piane e lucenti. Le altre sono subordinate, ma la maggior parte delle facce sono lucenti. Estinzione su {010} 17° con [001] sull'angolo fra $+x$ e $+z$. *Ba* positiva, quasi normale a (010). Apici di iperbole quasi sull'orlo del campo. Piano degli assi ottici perpendicolare alla direzione d'estinzione osservata.

Birifrangenza forte.

L'autore surriferito mette pure in rilievo l'isomorfismo in « senso stretto » esistente fra il suddetto nitrito ed il cloruro di magnesio ed esametiletrammina, preparato da G. A. Barbieri e F. Calzolari, il quale appartiene alla stessa classe di simmetria del sistema triclino ed ha la formula $MgCl_2.10H_2O + 2C_6H_{12}N_4$. Mi è sembrato degno di nota questo fatto che ci mette in presenza del primo caso, che si conosca in chimica inorganica, di isomorfismo fra il cloro ed $(NO_2)'$.

L'aggruppamento $(NO_2)'$ e l'elemento cloro, che normalmente non sono isomorfogeni, diventano tali quando alternativamente vengano a sostituirsi in identici aggruppamenti di assai elevata grandezza molecolare; la perfetta somiglianza dell'edificio molecolare trascinerebbe, per così dire, nell'isomorfismo anche il Cl' e l'$(NO_2)'$; si avrebbe, in

(1) Queste ricerche cristallografiche vennero eseguite fino dal 1909 dal prof. Billows (E. Billows, *Determinazioni cristallografiche di serie di nuovi composti organici*, Padova, Società Coop. Tip., 1909, pagg. 8 e 9) su campioni fornitigli dal prof. G. A. Barbieri, ed in base ad analisi preliminari veniva attribuito al composto la formula $2Mg(NO_2)_2.25H_2O + 3C_6H_{12}N_4$ che contrastava all'isomorfismo col cloruro di magnesio esametilentetrammina. Le analisi ulteriori fatte con metodi diversi (dosamento dell'azoto secondo Dumas, anzichè per idrolisi della esametilentetrammina) diedero risultati concordanti con la formula $Mg(NO_2)_2 10H_2O + 2C_6H_{12}N_4$, la quale è in perfetto accordo con quella attribuita al cloruro. Restano quindi giustificati i risultati di isomorfismo riscontrati fra questi due corpi dal Billows.

altre parole, un isomorfismo costretto. Questo fatto, già fino dal 1905 era stato previsto dal Bruni che nella « Feste Losungen » così si esprime [1]: « La somiglianza della forma cristallina di due corpi e la tendenza a formare soluzione solida l'uno l'altro, è tanto più grande quanto più piccolo è il gruppo isomorfogeno in proporzione alla massa totale della molecola; od in altre parole, quanto più è grande quella porzione che resta in comune ai due corpi ».

Più recentemente lo stesso autore, con D. Meneghini [2], riprendendo il medesimo concetto, guidati anche dal fatto osservato da W. J. Müller [3] che i nitriti ed i nitrati alcalini non si possono mai separare completamente per cristallizzazione dalle loro soluzioni miste, a mezzo dell'analisi termica mette in rilievo l'isomorfismo assai largo esistente a temperatura elevata fra nitrato e nitrito sodico.

Per tal modo il caso di isomorfismo ora citato, unito all'altro da me osservato, viene ad avvalorare la previsione emessa dal Bruni.

Nitrito di magnesio ed esametilentetrammina

$$Mg(NO_2)_2 \,.\, 10H_2O + 2C_6H_{12}N_4.$$

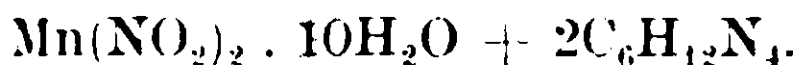
Il miglior metodo per preparare questo nitrito è il seguente:

Ad una soluzione concentrata di acetato di magnosio a cui viene aggiunta una soluzione di esametilentetrammina, in rapporto di circa quattro molecole di base organica per un atomo di magnesio, si fa arrivare a gocce un eccesso di una soluzione concentrata a freddo di nitrito sodico. Agitando si formano gran numero di cristalli che vanno a tapezzare le pareti del vaso in cui avviene la reazione. Si lascia depositare per un poco di tempo il precipitato che, filtrato alla pompa e lavato più volte con acqua, viene da questa ricristallizzato. Il nitrito, seccato fra carta bibula, fu sottoposto all'analisi:

	Calcolato per $Mg(NO_2)_2$ $10H_2O + 2C_6H_{12}N_4$	Trovato			
Mg	4,16	4,30	4,35	4,14	4,13
NO_2	15,99	15,85	15,79		
C	25,00	25,35			
H	7,64	7,74			
N totale	24,30	24,36	24,18		

[1] Ahrens, Sammlung Chem. Vorträge. Feste Lösungen. Band VI, pag. 49.
[2] Gazz. chim. ital. 40. I. 683 (1910).
[3] Zeitschrift für Elektro., IX, 978 (1903).

Nitrito di manganese ed esametilentetrammina

$Mn(NO_2)_2 . 10H_2O + 2C_6H_{12}N_4$.

Nella stessa maniera si prepara il nitrito di manganese; però, essendo questo sale assai più solubile del precedente, occorre lavarlo parecchie volte con la minima quantità di acqua possibile. Inoltre esso è più alterabile del precedente; e mentre il nitrito di magnesio si può conservare indefinitamente inalterato, il nitrito di manganese, dopo circa un paio di mesi, accenna ad ossidarsi, imbrunendo nelle porzioni più esposte al contatto dell'aria. Si presenta in bei cristalli di colore bianco a riflessi rosei, che al microscopio si mostrano assai simili a quelli del nitrito di magnesio col quale è isomorfo; difatti, tanto l'uno quanto l'altro formano cristalli misti coi nitriti di Co'' e di Ni''. Le analisi dettero i seguenti valori:

Calcolato per $Mn(NO_2)_2 . 10H_2O + 2C_6H_{12}N_4$		Trovato			
Mn	9,06	9,30	8,93	8,87	9.01
NO_2	15.15	15,34		15,47	
C	23,72	24,04			
H	7,24	7,35			
N totale	23,07	23,00		23,10	

Cristalli misti fra nitriti di Co'' *e di* Ni'' *coi nitriti di* Mg *e di* Mn.

Nella maniera precedentemente descritta tentai pure di ottenere i nitriti di cobalto e di nichel bivalenti; ma, a cagione della loro estrema solubilità, non vi riuscii. Tuttavia, per isolarli allo stato solido, si può approfittare del fatto che tanto il nitrito di magnesio quanto l'altro di manganese sciolgono gli analoghi composti di nichel e di cobalto; in questa maniera si riesce, in altre parole, ad estrarre dalle soluzioni acquose con nitrito di magnesio o di manganese una parte di questo composto troppo solubile in acqua.

Si ottengono così varie soluzioni solide fra questi quattro sali aventi colorazioni più o meno intense a seconda che predominano i sali colorati di cobalto e di nichel o quelli incolori di magnesio e manganese. Le miscele fra il nitrito di cobalto e quelli di magnesio o di manganese vanno dal rosa pallido al rosa carico, che col tempo all'aria, volge al giallo, essidandosi il Co'' a Co'''; quelle fra nitriti di nichel e di magnesio o di manganese assumono tinte varianti dal bianco con riflessi verdastri, al verde deciso. Che tali composti siano

della stessa natura dei precedenti di magnesio e di manganese, lo dimostra il fatto che in tutti i campioni sottoposti all'analisi il rapporto tra azoto totale e carbonio resta costante come in quelli, e che le miscele debolmente colorate contengono percentuali, in azoto totale ed in carbonio, pressochè uguali a quelle dei nitriti di magnesio e di manganese puri.

Bologna. Istituto di Chimica generale.

Su alcuni nitriti instabili fissati a mezzo di basi organiche.

Nota II di G. SCAGLIARINI.

(Giunta il 21 giugno 1913).

Quando si tenti di ottenere per doppio scambio il nitrito di rame si ha costantemente un notevole svolgimento di vapori nitrosi e come residuo ossido di rame, o, secondo Van der Meulen [1], un nitrito basico della formula: $Cu(NO_2)_2 . 3Cu(OH)_2$.

Se ne conoscono tuttavia dei nitriti doppi; Fok [2] ne studiò uno fra rame e potassio contenente per ogni molecola di nitrito di rame, tre di nitrito potassico.

Carl Przibylla [3] descrisse una serie di nitriti tripli fra il nitrito di rame ed i corrispondenti sali alcalini ed alcalino-terrosi.

Sono noti infine due ammoniacati preparati dal Peligot [4] cui rispettivamente spettano le formule $3 Cu(NO_2)_2 . 2 NH_3 . H_2O$ e $Cu(NO_2)_2 . 2NH_3$.

Il Lang [5] trattando il solfato di nichel col nitrito di bario affermò di avere ottenuto il nitrito neutro di nichel, l'esistenza del quale fu in seguito negata da altri sperimentatori fra cui l'Hampe [6] che seguendo le indicazioni sperimentali del Lang ottenne un sale basico: $Ni(NO_2)_2 . NiO$.

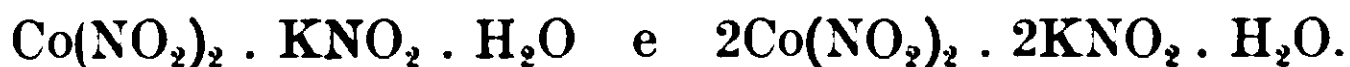
[1] Berichte, *12* (1897), 758.
[2] Zeit. f. Kryst. *17*, 177.
[3] Zeit. anorg. Ch., *15* (1897), 419.
[4] C. R., *53*, 209.
[5] J. prakt. Chem., *86*, 299 (1862).
[6] Ann. Ch. Phar. Lieb., *125*, 334 (1863).

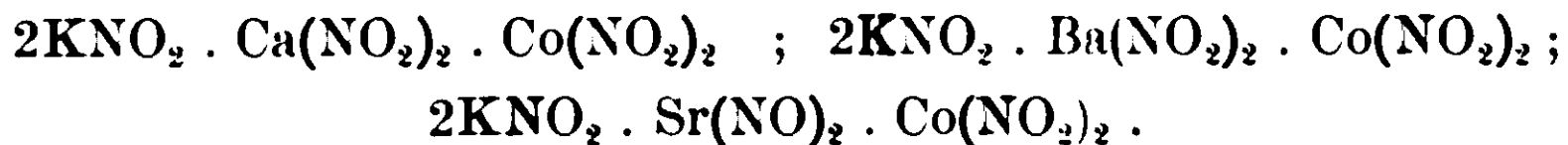
Przibylla (loc. cit.) preparò i nitriti tripli, fra nitrito di nichel e nitriti alcalini ed alcalino-terrosi, analoghi a quelli ottenuti dallo stesso autore col nitrito di rame.

Da ultimo Erdmann [1] descrisse un ammoniacato con quattro molecole di ammoniaca per una di nitrito di nichel. Hampe [2] e Lang [3] ammisero che il nitrito cobaltoso esistesse in soluzione, però concentrando nel vuoto le sue soluzioni ebbero un nitrito della formula : $\overset{...}{Co}(NO_2)_3 . \overset{..}{Co}O$.

Erdmann (loc. cit.) preparò un nitrito doppio fra cobalto bivalente e potassio della formula $3Co(NO_2)_2 . 6KNO_2 . H_2O$ colorato in giallo aggiungendo ad una soluzione di cloruro cobaltoso un eccesso di nitrifo potassico. Stromeyer [4] ne confermò la formula operando fuori del contatto dell'aria.

Sadtler [5] a secondo che agiva con una soluzione concentrata o diluita di cloruro cobaltoso su un'altra di nitrito potassico, otteneva due composti, uno giallo ed uno verde, delle formule :

$$Co(NO_2)_2 . KNO_2 . H_2O \quad e \quad 2Co(NO_2)_2 . 2KNO_2 . H_2O.$$

Si conoscono pure nitriti assai più complessi fra cobalto, potassio e calcio o bario o stronzio, cui Erdmann (loc. cit.), che li preparò, attribuisce le seguenti formule:

$$2KNO_2 . Ca(NO_2)_2 . Co(NO_2)_2 \quad ; \quad 2KNO_2 . Ba(NO_2)_2 . Co(NO_2)_2 \; ;$$
$$2KNO_2 . Sr(NO)_2 . Co(NO_2)_2 \; .$$

Sono tutti assai alterabili, e specialmente l'ultimo, le di cui soluzioni all'aria diventano rosse e poscia lasciano depositare una sostanza bruna.

Date però le scarse notizie che si hanno su questi sali e la loro facile alterabilità, mi parve opportuno riprenderne lo studio.

In una Nota precedente sullo stesso argomento descrissi una serie di cristalli misti, ottenuti a mezzo della esametilentetramina. contenenti in vari rapporti i nitriti di magnesio o di manganese e gli isomorfi sali di cobalto bivalente o di nichel ; però per l'estrema

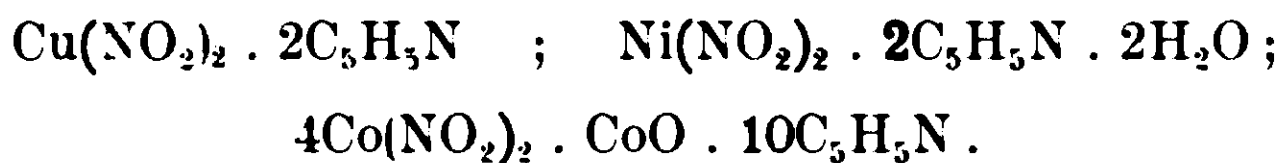
(1) J. prakt. Chem., *97* (1866).
(2) Ann., *125*, 343.
(3) J. (1862), 99.
(4) Ann., *96*, 220.
(5) J. (1870), 345.

solubilità dei nitriti cobaltoso e nicheloso non potei isolarli che allo stato di soluzione solida.

Ma se alla esametilentetrammina si sostituisce la piridina come agente fissatore, essi si possono ottenere abbastanza facilmente ben cristallizzati. Naturalmente a differenza di quello che succede colla esametilentetrammina che, secondo G. A. Barbieri e F. Calzolari [1], addizionandosi alle molecole dei sali idrati esistenti in soluzione andrebbe a far parte della sfera esterna, in questo caso la piridina sostituendo in parte o completamente l'acqua di cristallizzazione si lega direttamente all'atomo metallico.

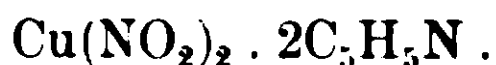
Operando nella stessa maniera ho pure preparato il nitrito neutro di rame e piridina. Ad essi spettano le seguenti formule:

$$Cu(NO_2)_2 \,.\, 2C_5H_5N \quad ; \quad Ni(NO_2)_2 \,.\, 2C_5H_5N \,.\, 2H_2O \; ;$$

$$4Co(NO_2)_2 \,.\, CoO \,.\, 10C_5H_5N \,.$$

Sono rispettivamente di colore verde scuro quasi nero il primo, verde azzurro il secondo, rosso aranciato il terzo.

Senza volere entrare in merito alla loro costituzione, mi limiterò a descriverne la preparazione.

Nitrito di rame e piridina.

$$Cu(NO_2)_2 \,.\, 2C_5H_5N \,.$$

Il modo migliore per ottenere questo sale è il seguente. Ad una miscela in proporzione di tre o quattro molecole di piridina per una di nitrato di rame, si aggiunge l'acqua sufficiente per avere una soluzione limpida di colore azzurro intenso e poscia vi si fa gocciolare un eccesso di una soluzione satura a freddo di nitrito sodico, raffreddando continuamente durante l'operazione. Agitando poi il liquido soprasaturo si depositano minutissimi cristalli che in gran parte vanno ad incrostare le pareti del recipiente. Questi vennero raccolti filtrandoli alla pompa e lavandoli parecchie volte con poca piridina ed alcool; furono poscia ricristallizzati sciogliendoli in piridina alcoolica e lasciando lentamente evaporare il solvente.

Si poterono così ottenere grossi cristalli lamellari di colore verde cupo quasi nero, molto probabilmente appartenenti al sistema monoclino.

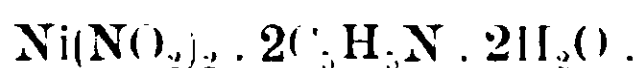
(1) Rend. R. Acc. Lincei, vol. XIX, 2° sem. pag. 584 (1910).

I suddetti cristalli però non si prestano bene a misure cristallografiche giacchè quasi sempre presentano una faccia deformata.

Asciugati fra carta e posti sotto campana sino a peso costante, furono sottoposti all'analisi.

Calcolato per $Cu(NO_2)_2 . 2C_5H_5N$		Trovato		
Cu	20,28	20,05	20,18	20,24
NO_2	29,36	29,15	29,20	
C	38,27	38,31		
H	3,18	3,29		
N (totale)	17,90	17,95	17,99	

Nitrito di nichel e piridina.

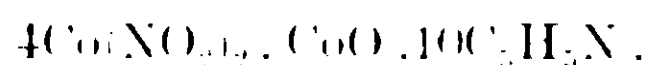
$Ni(NO_2)_2 . 2C_5H_5N . 2H_2O$.

Pel nitrito di nichel si procede nello stesso modo usato pel precedente sale di rame, soltanto che in questo caso essendo il nitrato di nichel assai più solubile in piridina del nitrato di rame è opportuno aggiungere la minor quantità di acqua possibile. Si ottengono aggruppamenti mamellonari di microcristalli colorati in verde.

Esaminati appena formati al microscopio, ogni individuo si presenta in forma romboedrica. Filtrati e lavati con poca piridina acquosa alla pompa, vennero ricristallizzati sciogliendoli in alcool e piridina e lasciando evaporare lentamente il solvente. Spremuti alla pompa ed asciugati fra carta vennero analizzati. I risultati sono i seguenti:

Calcolato per $Ni(NO_2)_2 . 2C_5H_5N . 2H_2O$		Trovato		
Ni	17,03	17,00	17,13	16,85
NO_2	26,71	26,40	26,38	
N (totale)	16,29	16,32	16,40	

Questo sale lasciato nel vuoto si altera e così pure dopo molto tempo anche a pressione ordinaria svolgendo vapori nitrosi.

Nitrito di cobalto e piridina.

$4Co(NO_2)_2 . CoO . 10C_5H_5N$.

Anche pel nitrito di cobalto le proporzioni fra il nitrato cobaltoso a la piridina restano le stesse come per la preparazione dei precedenti nitriti, però in causa della tendenza del sale cobaltoso ad

ossidarsi, occorre agire in ambiente privo di aria. A tale uopo operai in corrente di idrogeno, usando acqua bollita per disciogliere il nitrito sodico impiegato durante il processo e raffreddando fortemente con ghiaccio durante la reazione. A poco a poco si andarono formando aggruppamenti cristallini di colore rosso aranciato che al microscopio si presentarono come prismetti spesso geminati, i quali, filtrati alla pompa e lavati con pochissima piridina, vennero asciugati rapidamente fra carta. Non è opportuno tenerli troppo a lungo esposti all'aria, giacchè dopo un certo tempo cominciano ad alterarsi assumendo una colorazione gialla; molto probabilmente si incorre in una ossidazione del sale cobaltoso a cobaltico. Il composto è assai solubile in acetone.

Calcolato per $4Co(NO_2)_2 . CoO . 10C_5H_5N$		Trovato		
Co	20,08	20,34	20,07	20,02
NO_2	25,07	24,90	24,93	
N (totale)	17,18	16,90	17,20	1736

Si tratta però di un nitrito basico del cobalto bivalente.

Bologna, Istituto di Chimica generale.

Su alcuni nitriti instabili fissati a mezzo di basi organiche

Nota III di G. SCAGLIARINI

(Giunta il 21 giugno 1913)

De Koninck [1] ha accertato la formazione di nitrito mercurico trattando nitrato mercuroso con una quantità insufficiente di un nitrito alcalino; contemporaneamente si ebbe separazione di mercurio metallico. Ray [2] lo preparò evaporando nel vuoto su acido solforico la soluzione ottenuta per trattamento del cloruro mercurico con nitrito d'argento. Il nitrito di mercurio in aghi gialli chiari è oltremodo deliquescente ed instabile. Lo stesso autore [3] poi studiò una

(1) Chem. Zeit. *19*, 750 (1895).
(2) Proc. Chm. Soc., *20*, 57 (1904).
(3) J.Chem. Soc. (2) *71*, 337 (1897).

serie di nitriti mercurici basici che si ottengono per successiva idrolisi con acqua del nitrito mercuroso. Il nitrito mercurico si conosce ancora sotto forma di complessi con nitriti alcalini in forma assai stabile: Lang (1) ne descrisse uno della formula $K_2Hg(NO_2)_4$ che fu ristudiato da Rosenheim ed Oppenheim (2) i quali gli attribuirono la formula seguente: $K_3Hg(NO_2)_5H_2O$. Gli stessi autori (loc. cit.) descrissero pure altri complessi del nitrito mercurico coi sali corrispondenti di potassio e di sodio: $K\,Hg(NO_2)_3$ e $Na_2\,Hg(NO_2)_4$.

Del nitrito di cadmio si hanno dati molto meno sicuri: Hampe (3), Lang (loc. cit.) e Fritz Vogel (4) che lo studiarono affermarono che esso è tanto solubile che si conosce solo in soluzione. Se si concentrano però le soluzioni che lo contengono, gli autori surriferiti affermarono che si ottiene un nitrito basico della formula: $Cd(NO_2)_2CdO$.

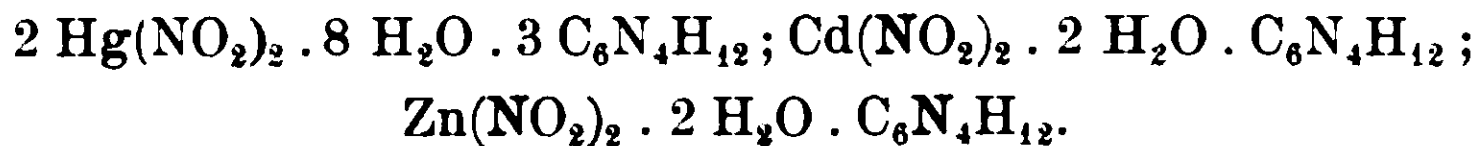
Assai meglio dei due precedenti sali è conosciuto il nitrito di zinco, il quale dal Matuschek (5) fu ottenuto per doppio scambio fra solfato di zinco e nitrito sodico, e che contiene una molecola di acqua di cristallizzazione. Concentrandone le soluzioni si ottiene però un sale basico della formula: $Zn(NO_2)_2ZnO$ (6).

Io ho ripreso lo studio di questi sali tentando di fissarli con basi organiche, nel caso speciale con esametilentetrammina, come già avevo fatto per altri nitriti, per una doppia ragione: sia perchè essendo in ispecial modo i nitriti di mercurio e di cadmio, poco o affatto noti mi sembrò interessante averli in una forma stabile, sia perchè risapendosi che in ispecie il mercurio ed il cadmio ed in certo qual modo anche lo zinco dànno sali anidri o poco idratati, se era vera la supposizione emessa da Barbieri e Calzolari (7), che cioè la esametilentetrammina fissa dei sali idrati già preesistenti in soluzione, dovevano formare con questa base organica dei complessi contenenti o nessuna o al massimo poche molecole di acqua. Il fatto previsto s'è verificato e viene a confermare la supposizione degli autori surriferiti. Difatti.

(1) Jour. Prackt. Chem., *86*, 295 (1862).
(2) Zeit. für Anorg. Chem., *28*, 171 (1901).
(3) Ann. Pharm., 125, 345 (1862).
(4) Zeit. Anorg., *35*, 402 (1903).
(5) Centr. Blatt., I 1266 (1902): II, 85 (1902).
(6) Hampe, Lib. Ann 125. 344 (1863). Fritz Vogel, Zeit. Anorg. 35, 403 (1903). Terreil, Bul. Soc. Chim. [3]. 7. 553 (1892).
(7) Rend. Acc. Lincei, 19. II sem., pag 586 (1910).

mentre il magnesio ed il manganese, i cui sali dànno notoriamente idrati molto ricchi di acqua, formano i relativi nitrati contenenti dieci molecole di acqua per ogni molecola di nitrito, al contrario il mercurio dà un nitrito neutro, in cui ad ogni atomo di metallo corrispondono quattro molecole d'acqua ed il cadmio e lo zinco i sali analoghi con due molecole di acqua per una di metallo.

Le loro formule brute sono rispettivamente:

$$2\,Hg(NO_2)_2 . 8\,H_2O . 3\,C_6N_4H_{12} ; Cd(NO_2)_2 . 2\,H_2O . C_6N_4H_{12} ;$$
$$Zn(NO_2)_2 . 2\,H_2O . C_6N_4H_{12}.$$

Il modo di prepararli è il seguente:

Nitrito di mercurio ed esametilentetrammina.

$$2Hg(NO_2)_2 . 8H_2O . 3C_6N_4H_{12} .$$

Si prepara nella maniera identica che servì a preparare i sali analoghi di magnesio e manganese. Ad una soluzione concentrata di acetato mercurico se ne aggiungono prima una pure concentrata di esametilentetrammina nel rapporto di circa quatto molecole di base organica per un atomo di metallo, e poscia a goccie un'altra satura a freddo di nitrito sodico. Agitando si formano improvvisamente cristalli prismatici risplendenti che, spremuti alla pompa, previo lavaggio con acqua e poco alcool, si presentano di color bianco a riflessi verdognoli. Non si possono ricristallizzare senza parziale alterazione; asciugati fra carta bibula furono analizzati:

Calcolato per $2Hg(NO_2)_2.8H_2O3C_6N_4H_{12}$		Trovato			
Hg	34,84	34,95	34,89	34,95	35,10
NO_2	16.02	16,10	15,92	15,90	
N (totale)	19,51	19,80	19,39	19,27	

Per conservarlo inalterato a lungo conviene difenderlo dalla luce con carta nera, altrimenti dopo circa un mese comincia ad alterarsi.

Data poi l'alterabilità del sale al contatto dell'ossido di rame, per avere risultati attendibili per l'azoto totale conviene bruciare la sostanza colla navicella.

Nitrito di zinco ed esametilentetrammina.

$$Zn(NO_2)_2 . 2H_2O . C_6N_4H_{12} .$$

Il metodo per ottenere questo sale è un po' differente da quello seguito per i precedenti nitriti. Anzichè dall'acetato in questo caso si parte dal solfato. Si trattano quantità equimolecolari di solfato di

zinco e di nitrito di bario in soluzioni concentratissime; avvenuto il doppio scambio si filtra la soluzione dal solfato di bario formatosi. Il liquido filtrato che contiene disciolto il nitrito di zinco viene trattato con una soluzione satura di esametilentetrammina nella solita proporzione di quattro molecole di base organica per un atomo di metallo. Raffreddando si depositano cristalli prismatici che vennero filtrati alla pompa e lavati con poca acqua stante la loro grande solubilità.

Seccati fra carta bibula e sottoposti all'analisi diedero le seguenti percentuali:

Calcolato per $Zn(NO_2)_2 . 2H_2O . C_6N_4H_{12}$		trovato		
Zn	19,36	19,44	19,55	19,66
NO_2	27,59	27,88	27,90	
N (totale)	24,94	24,95	25,11	

Questo sale che si conserva benissimo per lungo tempo senza alterarsi non può venire ricristallizzato stante la sua grande solubilità.

NITRITO DI CADMIO ED ESAMETILENTETRAMMINA

$$Cd(NO_2)_2 . 2H_2O . C_6N_4H_{12} .$$

Si prepara come il precedente di zinco. Conviene notare però che essendo anche più solubile del precedente è opportuno operare con soluzioni al massimo di concentrazione, o meglio aggiungere la esametilentetrammina in sostanza nella soluzione del nitrito di cadmio e, sciolta che essa sia, raffreddare fortemente con acqua ghiacciata. Comincia allora a separarsi il nitrito in cristalli prismatici incolori simili, osservati al microscopio, ai precedenti di zinco.

Calcolato per $Cd(NO_2)_2 . 2H_2O . C_6N_4H_{12}$		trovato		
Cd	29,21	29,33	29,26	29,40
NO_2	24,18	24,08	24,26	
N (totale)	21,89	22.07	22,09	22,22

Questo sale si può conservare lunghissimo tempo senza che subisca alterazione.

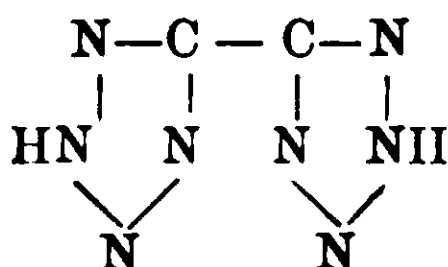
Bologna, Istituto di Chimica generale.

Bis-tetrazolo e derivati isomeri del tetrazolo

Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ e T. PASSALACQUA

(Giunta il 16 giugno 1913)

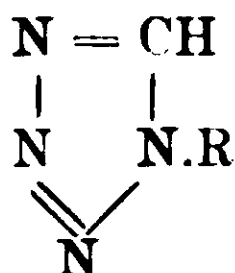
In una Nota precedente pubblicata due anni addietro (1) avevamo descritto la formazione del cianotetrazolo dall'acido azotidrico e cianogeno. Questa sostanza costituiva l'unico prodotto della reazione, ove solamente uno dei due gruppi —CN del cianogeno si era addizionato all'acido azotidrico. Siamo ora riusciti a chiudere in anello l'altro gruppo CN, ottenendo un bis-tetrazolo

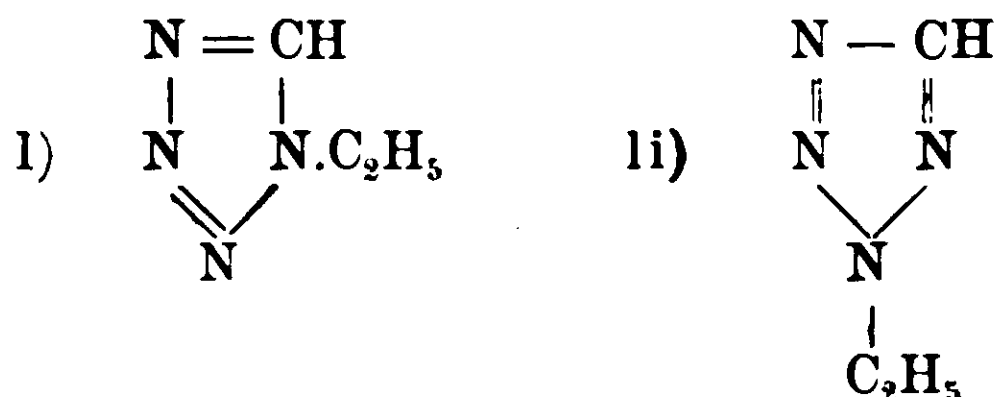
```
   N—C — C—N
   |  |   |  |
  HN  N   N  NH
   \ /     \ /
    N       N
```

per ulteriore azione dell'acido azotidrico sul cianotetrazolo, in soluzione acquosa concentrata od anche, facendo gorgogliare il cianogeno in una soluzione acquosa di acido azotidrico, nelle stesse condizioni di esperienza già descritte, adoperando però una maggiore concentrazione. In questa reazione, oltre al cianotetrazolo, che costituisce sempre il prodotto principale, ed al bis-tetrazolo, si ottiene pure l'ammide dell'acido tetrazol-carbonico, formatasi per saponificazione del cianotetrazolo. Tanto l'ammide che il bis-tetrazolo si ottengono in quantità quasi uguali, e costituiscono circa $^1/_{10}$ del peso del cianotetrazolo formatosi.

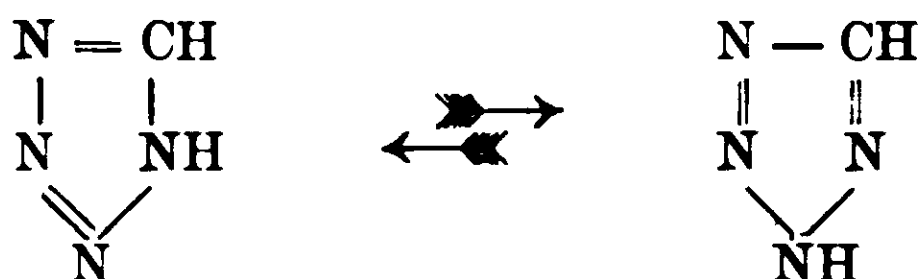
Da quest'ultimo, come abbiamo fatto notare precedentemente (2), per saponificazione si perviene direttamente attraverso il carboacido, instabile, al tetrazolo.

Poichè nella saponificazione il rendimento in tetrazolo è quasi teorico ed il cianotetrazolo può ottenersi facilmente ed in grande quantità, questo metodo si presta molto bene per la preparazione del tetrazolo in quantità di gran lunga maggiore di quanto lo permettano gli altri metodi. Or avendo noi a disposizione notevoli quantità di tetrazolo ci sembrò interessante studiare l'azione degli ioduri alchilici sul suo sale di argento per vedere se si potevano ottenere gli stessi eteri, da uno di noi già preparati per addizione dell'acido azotidrico alla carbilammine, della seguente costituzione:

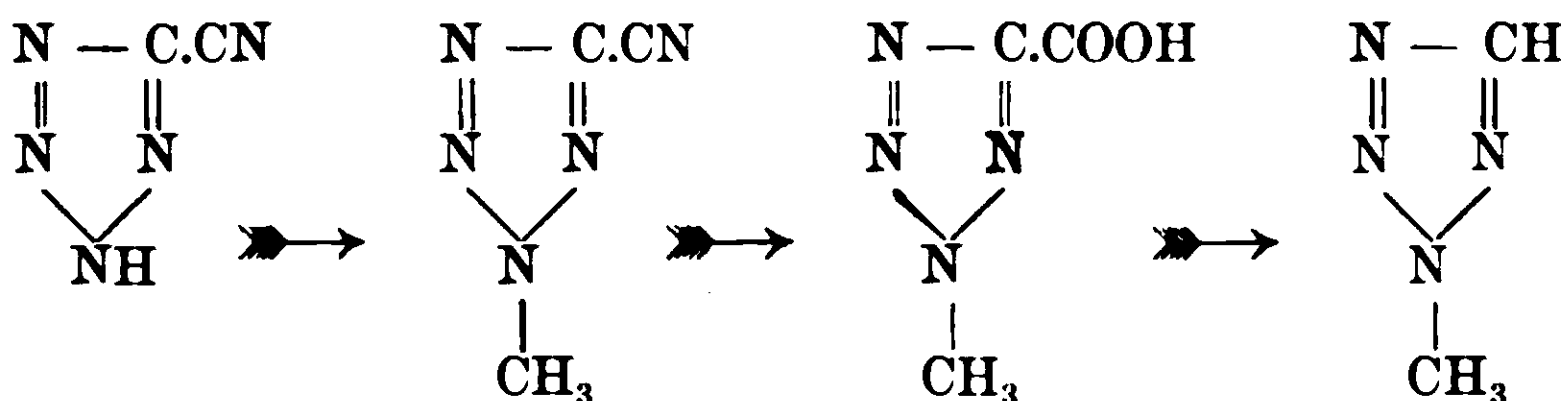
(1) Gazz. chim. ital., *41* (1911) II, 430.
(2) L. c.

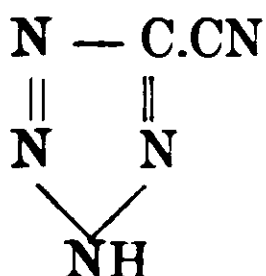
```
N = CH
|    |
N   N.R
 \\ /
  N
```

Dal sale di argento del tetrazolo ed ioduro d'etile si sono ottenuti in quantità quasi uguali i due N-etil derivati isomeri teoreticamente possibili

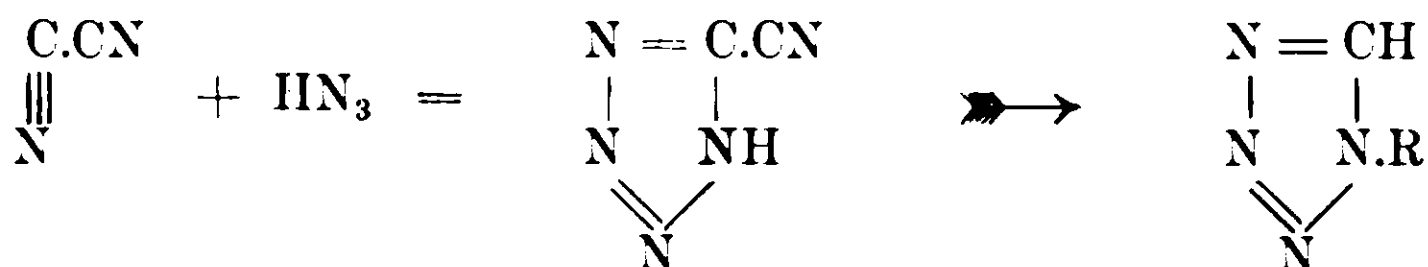
```
     N = CH                 N — CH
     |    |                 ||   ||
I)   N   N.C2H5       II)   N    N
      \\ /                   \  /
       N                      N
                              |
                             C2H5
```

di cui I, identico con quello ottenuto dall'etil-carbilammina ed acido-azotidrico. Questi isomeri deriverebbero dalle due formule del tetrazolo

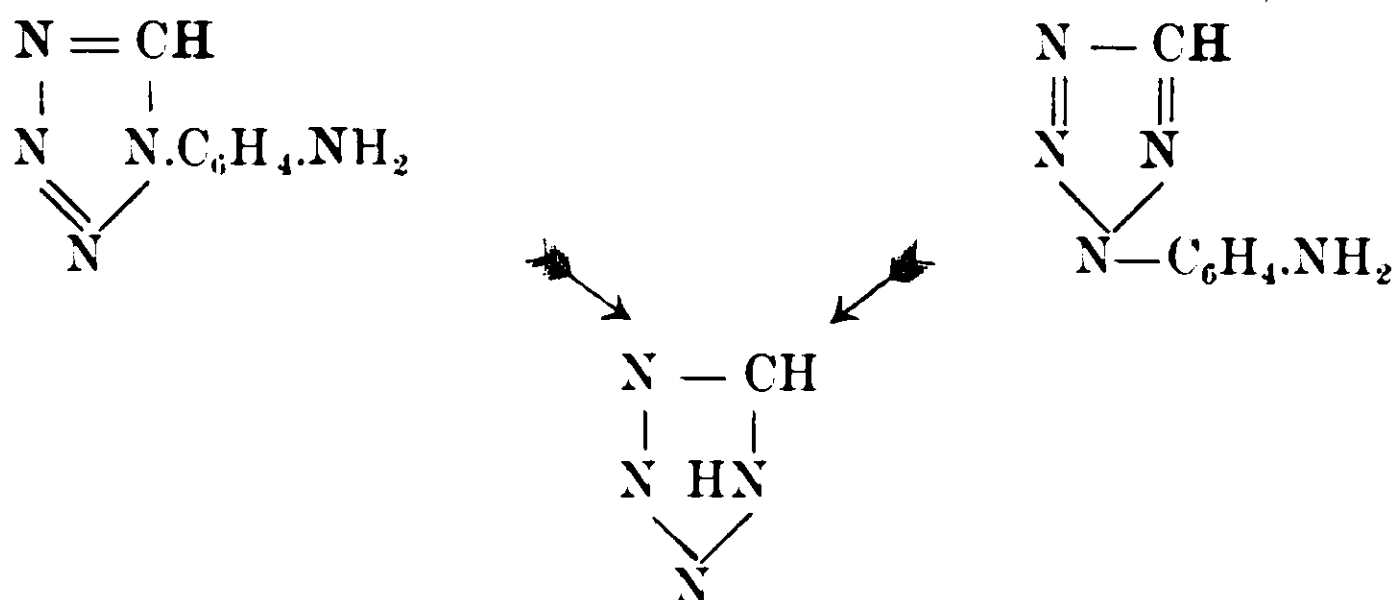
```
N = CH               N — CH
|    |      →        ||   ||
N   NH      ←        N    N
 \\ /                 \  /
  N                    NH
```

le quali, come è noto, stanno fra di loro in rapporto di tautomeria.

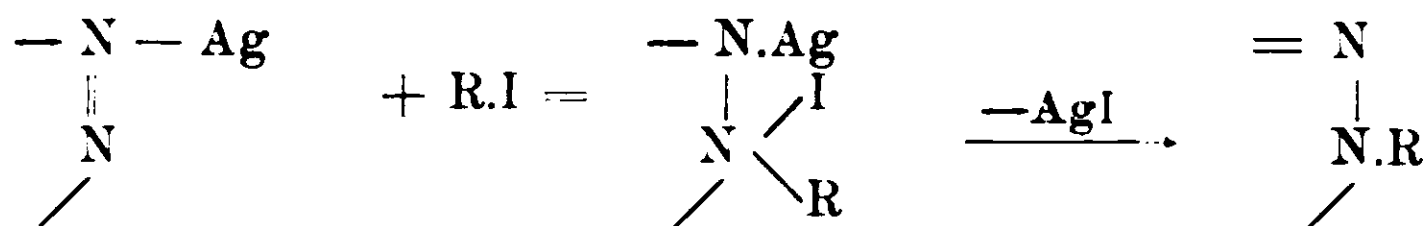
Un altro N-metil-tetrazolo della formula II, isomero con qnello preparato dalla metilcarbilammina e che molto probabilmente, per analogia, dovrà ottenersi con la stessa reazione (CH_3I e sale di Ag del tetrazolo) si è ottenuto dal cianotetrazolo, attraverso i seguenti composti intermedi :

```
N — C.CN        N — C.CN        N — C.COOH        N — CH
||   ||         ||   ||         ||   ||           ||   ||
N    N          N    N          N    N            N    N
 \  /     →      \  /     →      \  /       →      \  /
  NH              N               N                 N
                  |               |                 |
                 CH3             CH3               CH3
```

É notevole osservare che, mentre dal sale di argento del tetrazolo si ottengono due isomeri, dal sale di argento del cianotetrazolo si ha invece un solo isomero. Probabilmente nel cianotetrazolo il radicale cianogeno, fortemente elettronegativo, favorirà fra le due forme quella più acida

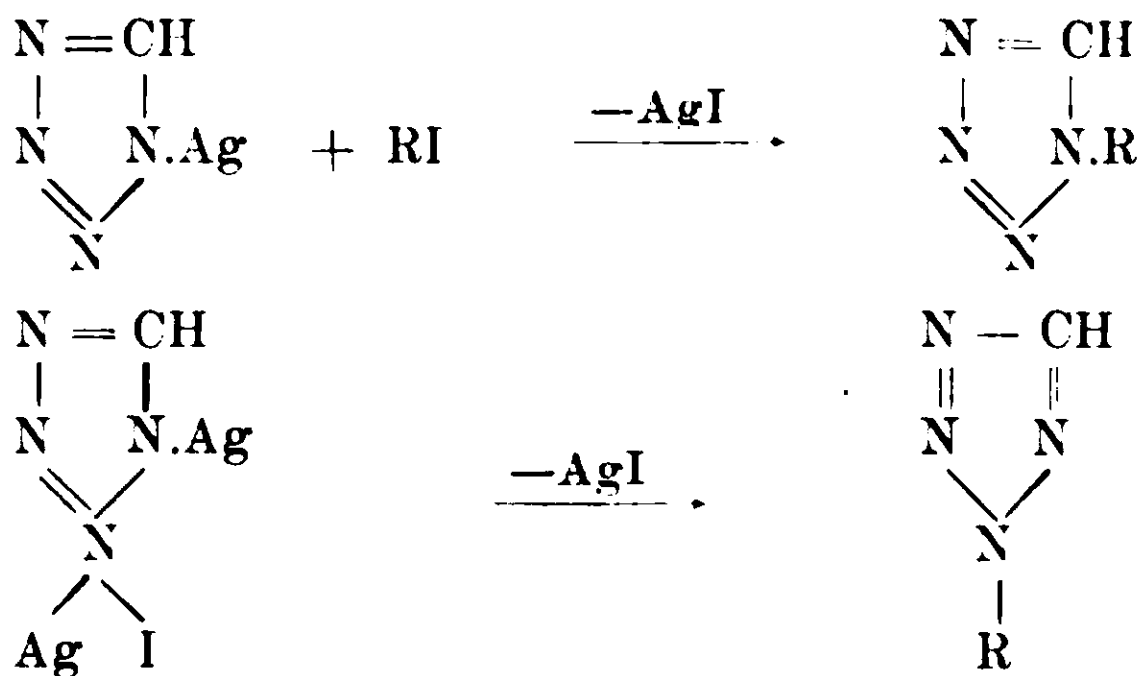
```
N — C.CN
||   ||
N    N
 \  /
  NH
```

Di più, il fatto d'avere ottenuto dal sale di argento del tetrazolo due derivati isomeri e dal cianotetrazolo un N-derivato diverso da quello che si sarebbe aspettato, data la genesi, da una formula di costituzione non dubbia

```
C.CN                    N = C.CN                 N = CH
|||    +  HN3  =        |    |       ──>         |    |
N                       N    NH                  N    N.R
                         \\  /                    \\  /
                           N                        N
```

parlerebbe in favore dell'esistenza delle due forme tautomere del tetrazolo, isolabili per mezzo dei sali di argento. A conferma delle vedute di Knorr sulla tautomeria del tetrazolo, basti ricordare la formazione dello stesso tetrazolo dall'ossidazione dei due amido-fenil-tetrazoli isomeri ([1])

```
N = CH                                      N — CH
|    |                                      ||    ||
N    N.C6H4.NH2                             N     N
 \\  /                                       \   /
   N                                          N—C6H4.NH2
              ──>                  <──
                       N — CH
                       |    |
                       N   HN
                        \\ /
                          N
```

Se anche in questo caso si vuole ammettere il solito meccanismo di addizione degli ioduri alcoolici ai sali di argento:

```
— N — Ag                  — N.Ag                        = N
  ||        + R.I =         |  / I        —AgI            |
  N                         N <          ──────>         N.R
 /                         /   \ R                       /
```

dal sale di argento di forma unica, potrebbero prendere origine i due isomeri secondo gli schemi:

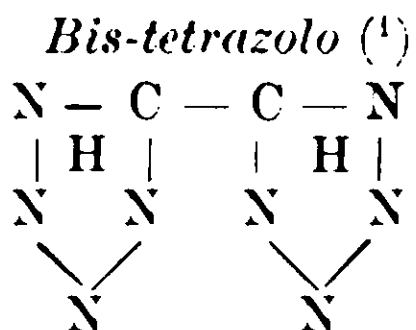
([1]) Bladin, Berichte *18*, 1544 1885.
([2]) Freund e Paradies, Berichte *34*, 3110, 1901.

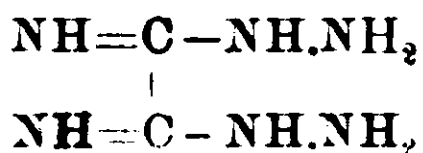
```
N = CH                              N = CH
|     |                             |     |
N   N.Ag   + RI     —AgI →          N   N.R
 \\ /                                \\ /
   N                                   N

N = CH                              N — CH
|     |                             ||    ||
N   N.Ag                            N     N
 \\ /              —AgI →             \ /
   N                                   N
  / \                                  |
Ag   I                                 R
```

Azione del cianogeno su l'acido azotidrico.

L'esperienza viene condotta come abbiamo descritto estesamente nella Nota precedente.

Il cianogeno si fa passare attraverso tre bocche di Drechsel contenente ciascuna cc. 50 di una soluzione acquosa molto concentrata di acido azotidrico, raffreddata esternamente con acqua e ghiaccio. Quando il cianogeno non viene più assorbito sensibilmente dalle soluzioni, si evapora il contenuto delle bocce a b. m. fino a metà circa del volume primitivo. In questo modo, per raffreddamento, precipita l'ammide dell'acido tetrazolcarbonico, colorata lievemente in rosso, che si purifica cristallizzandola diverse volte dall'acqua con aggiunta di carbone animale. Per l'ulteriore concentrazione nel vuoto, dal liquido, separato dall'ammide, si ottiene il bis-tetrazolo in bei cristalli prismatici ed in fine, dopo completa eliminazione dell'acqua, cristallizza in grosse tavole quadrate striate longitudinalmente il cianotetrazolo. Alle volte l'ammide si separa assieme al bis-tetrazolo: riesce però sempre tacile separare qaeste due sostanze per cristallizzazione frazionata dall'acqua od anche meccanicamente poichè il bis-tetrazolo si deposita in aghi aggruppati sull'ammide, la quale precipita ordinariamente sotto forma di polvere micro-cristallina.

Bis-tetrazolo [1]

```
N — C — C — N
| H |   | H |
N   N   N   N
 \ /     \ /
  N       N
```

[1] In « Alcune notizie diverse » Angeli (Gazzetta 1893) accenna alla formazione di una sostanza ottenuta dall'azione dell'acido nitroso sul composto

```
NH=C—NH.NH2
   |
NH=C—NH.NH2
```

e che l'A. ritenne probabilmente un bis-tetrazolo. Nè la reazione però, nè la sostanza furono dall'A. studiate.

Cristallizza da poca acqua in cristalli prismatici che fondono con decomposizione a 254°-255°. La sostanza è discretamente solubile in alcool ed in acetone, poco solubile in etere, insolubile in benzolo, cloroformio, etere di petrolio. Forma con la maggior parte dei metalli pesauti dei sali insolubili in acqua. Il sale di argento è molto esplosivo. Il bis-tetrazolo stesso per riscaldamento si decompone violentemente. Nella combustione si deve aver cura di mescolare la sostanza intimamente con una grande quantità di ossido di rame e di procedere al riscaldamento con molta cautela [1].

Gr. 0,1998 di sostanza fornirono gr. 0,1238 di CO_2 e gr. 0,0387 di H_2O.

Gr. 0,0938 svilupparono cc. 64 di N a 13° e 770 mm.

Calc. per $C_2H_2N_8$		Trovato
C %	17,39	16,91
H %	1,44	2,15
N %	81,13	81,33

Determinazione del peso molecolare. — Gr. 0,2135 sciolti in gr. 12.501 di acqua ne abbassarono il punto di congelamento di 0°,255.

Peso mol. calc. per $(CHN_4)_2$: 138; Trovato: 124.

Sale di Bario $C_2N_8Ba.3H_2O$. Si ottiene neutralizzando esattamente con una soluzione diluita di idrato baritico la soluzione acquosa del bis-tetrazolo e concentrando a b. m. Cristallizza con tre molecole di acqua.

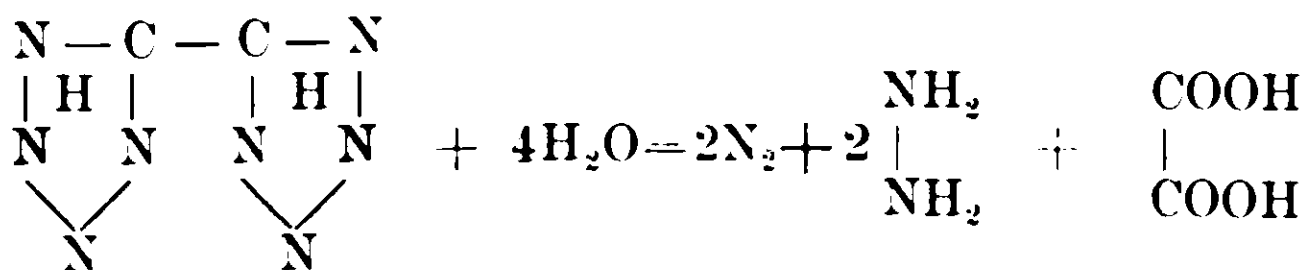
Gr. 0,2035 perdettero a 110° gr. 0,0331 di H_2O.

Gr. 0,2346 diedero gr. 0,1661 di $BaSO_4$ corrispondente a gr. 0,0977 di Ba.

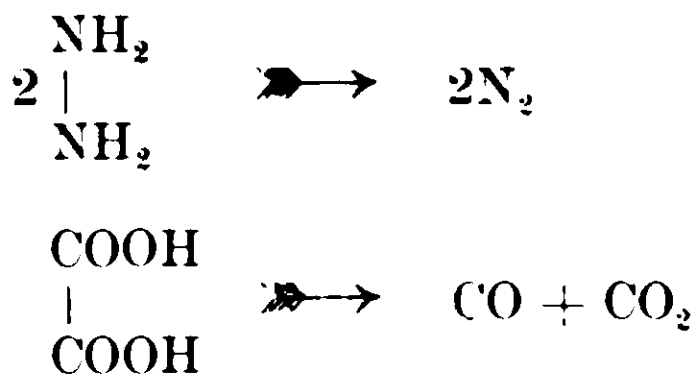
Calc. per $C_2N_8Ba.3H_2O$		Trovato
Ba %	41,89	41,65
H_2O %	16,51	16,26

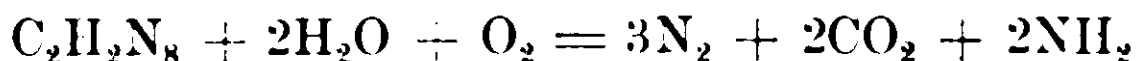
Scissione con acido solforico. — li bis-tetrazolo non viene attaccato a freddo, nè dagli alcali concentrati, nè dagli acidi minerali. L'acido solforico concentrato a caldo lo decompone completamente. Se la scissione avvenisse secondo il modo espresso dalla seguente eguaglianza:

(1) Per quante cautele si siano usate, in alcune combustioni, in canna chiusa, abbiamo avuto delle forti esplosioni.

$$\begin{matrix} N-C-C-N \\ |\ H\ |\quad |\ H\ | \\ N\quad N\quad N\quad N \\ \diagdown\diagup\quad\diagdown\diagup \\ N\qquad N \end{matrix} + 4H_2O = 2N_2 + 2\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

si dovrebbero raccogliere in un azotometro a potassa 5 volumi di gaz (4 volumi di N e 1 volume di Co) decomponendosi, nelle condizioni di esperienza, l'idrazina e l'acido ossalico, rispettivamente in N, CO_2 e CO.

$$2\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \longrightarrow 2N_2$$

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow CO + CO_2$$

laddove noi abbiamo ottenuto solamente tre volumi di azoto. La decomposizione è avvenuta quindi secondo i rapporti stechiometrici:

$$C_2H_2N_8 + 2H_2O + O_2 = 3N_2 + 2CO_2 + 2NH_3$$

chè in questa scissione si forma esclusivamente azoto, è stato provato raccogliendo in alcune esperienze direttamente il gas proveniente dalla decomposizione del bis-tetrazolo con acido solforico, in un azotometro a potassa, in altre, facendolo prima attraversare in una soluzione cloridrica di clururo rameoso. In tutte e due le prove si raccolsero costantemente tre volumi di gas; il che ci dimostra che si è formato solamente azoto.

L'acido solforico pertanto ha reagito sul bis-tetrazolo da ossidante, rompendo il legame fra gli atomi di carbonio.

Gr. 0,1299 di sostanza decomposta con H_2SO_4 concentrato alla ebollizione svilupparono cc. 67.8 di N a 18° e 756 mm. (il gas fu fatto attraversare in una soluzione cloridrica di cloruro rameoso).

Gr. 0,0578 bolliti con H_2SO_4 diedero cc. 31 di N a 18° e 756 mm.

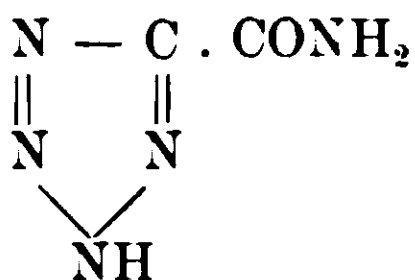
Gr. 0,1345 bolliti con H_2SO_4 (il gas si fece passare attraverso il cloruro rameoso) diedero cc. 70,6 di N a 20° e 758 mm.

Calc. per $C_2H_2N_8$	Trovato:		
	I	II	III
% $3N_2$; 60,68	59,97	61,30	59.73

Gr. 0,1312 di sostaaza svilupparono gr. 0,0314 di NH_3 (H_2SO_4 N% impiegato cc. 18,5).

Calc. per $2NH_3$ %: 24,63; Trovato: 23,92.

Ammide dell'acido tetrazol-carbonico

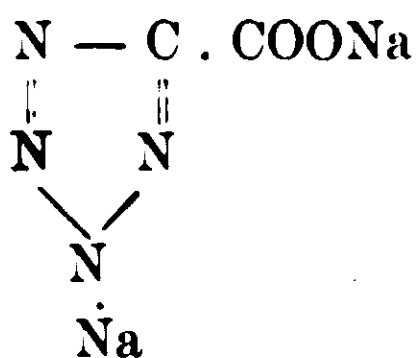
$$\begin{array}{l} N - C\,.\,CONH_2 \\ \| \quad\;\; \| \\ N \quad\; N \\ \;\;\diagdown\diagup \\ \;\;\; NH \end{array}$$

Si ottiene, come copra è state descritto. Fonde a 234° decomponendosi in un liquido rosso bruno.

E' poco solubile a freddo in acqua ed alcool, molto a caldo, poco solubile in acetone, quasi insolnbile in etere, ligroina, benzolo, toluolo.

Gr. 0,1096 fornirono cc. 58 di N a 13° e 751 mm.

Calco. per $C_2H_3ON_5$: N °/₀ 61,94 ; Trovato ; 61,59.

Tetrazol-carbonato sodico

$$\begin{array}{l} N - C\,.\,COONa \\ \| \quad\;\; \| \\ N \quad\; N \\ \;\;\diagdown\diagup \\ \;\;\; N \\ \;\;\; \dot{N}a \end{array}$$

Com'è noto l'acido libero non si conosce. Quando si tenta di metterlo in libertà dai sali, sviluppa CO_2 formando tetrazolo. Il sale sodico si è ottenuto per saponificazione con gli alcali deil'ammide e del cianotetrazolo. Si scioglie l'ammide a caldo in poca acqua si aggiunge una soluzione concentrata di idrato sodico e si riscalda all'ebullizione fino a che cessa lo sviluppo di ammoniaca. Alla soluzione, dopo raffreddamento, si aggiunge alcool e si lascia in riposo. Il sale sodico che precipita in questo modo, si cristallizza poi un paio di volte dall'alcool acquoso.

Disseccato a 110° ha dato all'analisi.

Gr. 0,2326 di sostanza diede gr. 0,2094 di Na_2SO_4 corrisponde a gr. 0,0678 di Na calc. per $C_2O_2N_4Na_2$.

Cale. per $C_2O_2N_4Na_2$: Na °/₀ 29,11 ; Trovato: 29,14.

Sole di bario $C_2N_4O_2Ba + 3\,^1/_2\,H_2O$. Precipita per aggiunta di cloruro di bario ad una soluzione acquosa dei sale sodico.

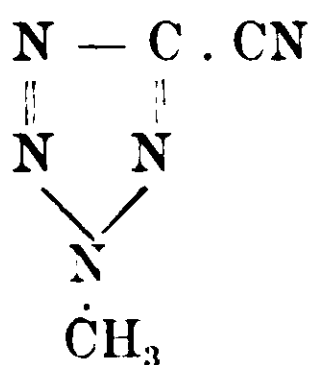
Gr. 0,40 fornirono gr. 0,2968 di $BaSO_4$ corrisp. a gr. 0,1745 di Ba.

calc. per $C_2N_4O_2Ba + 3^1/_2H_2O$: Ba °/₀ 43,87 ; Trovato: 43,62.

Tetrazolo. — Il sale sodico dell'acido tetrazolcarbonico si decompone con acido cloridrico, e si evapora la soluzione a b. m. fino

a secchezza. Il residuo si estrae a caldo con acetone, il quale per evaporazione abbandona il tetrazolo quasi puro.

N-metilciano-tetrazolo

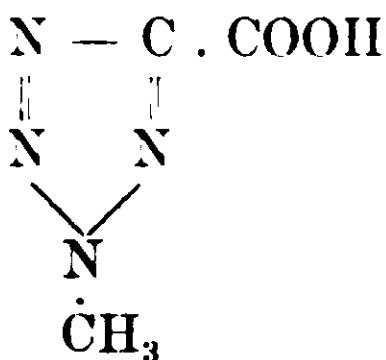
```
N — C . CN
‖    ‖
N    N
 \  /
  N
  ·
  CH3
```

Si prepara mettendo a ricadere il sale di argento del cianotetrazolo sospeso in etere assoluto con ioduro di metile. Dopo due ore di riscaldamento a b. m. la reazione è terminata.

Si filtra dalil'ioduro di argento formatosi, si distilla a b. m. l'etere, ed il residuo, liquido, che costituisce il prodotto della reazione si dibatte con acqua contenente un po' d'iposolfito in un imbuto a chiavetta. Indi si separa l'olio, si dissecca su cloruro di calcio e si rettifica. L'N-metil–cianotetrazolo distilla a 100°-102° a 16 mm. di pressione e forma un liquido incolore più pesante dell'acqua.

Gr. 0,1026 sviluppò cc. 58 di N a 19° e 756.

Calcolato per $C_3H_3N_2$: N % 64,22 ; Trovato : 64,33.

Acido N–metil-tetrazol-carbonico

```
N — C . COOH
‖    ‖
N    N
 \  /
  N
  ·
  CH3
```

Per saponificazione a caldo dell'n-metil-ciano-tetrazolo con una soluzione alcoolica d'idrato sodico, precipita col riposo e per aggiunta di un po' d'etere il sale sodico dell'acido N-metil-tetrazolcarbonico. Questo si decompone poi con acido solforico diluito e la soluzione acquosa si estrae diverse volte con un miscuglio di alcool ed etere. Il residuo dell'evaporazione delle soluzioni etereo-alcooliche si cristrallizza dall'etere acetico. L'acido forma dei prismi duri che fondono a 204°-205° perdendo anidride carbonica.

È solubile in acqua ed in alcool, poco solubile in etere, quasi insolubile in benzolo e ligroina.

Da gr. 0,1177 di sostanza si ottennero cc. 44,1 di N a 15° e 760 mm.

Calc. per $C_3H_4O_2N_4$: N % 43,75 ; Trovato : 43,55.

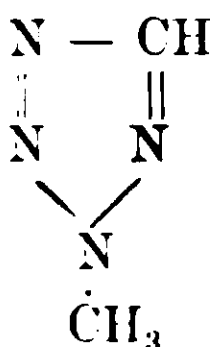
Sale sodico $C_3H_3O_2N_4Na$. Cristallizza dall'alcool acquoso.

Disseccato a 110° forni all'analisi:

Gr. 0,3324 diedero gr. 0,1581 di Na_2SO_4 .

Calc. Na % : 15.33 ; Trovato : 15,40.

N-metilpirro α, β, α' triazolo

```
N — CH
‖    ‖
N    N
 \  /
  N
  |
 CH₃
```

L'acido per riscaldamento al suo punto di fusione in bagno ad olio perde anidride carbonica e forma l'N-metiltetrazolo, il quale distilla alla temperatura di 145°-147° alla pressione di 759 mm. È solubilissimo in etere, discretamente solubile in acqua ed alcool.

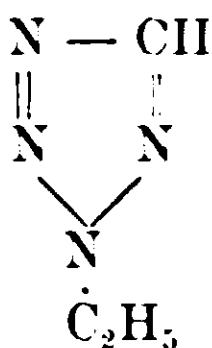
Gr. 0,1654 fornirono gr. 0,1726 di CO_2 e gr. 0,0713 di H_2O.

Gr. 0,0898 fornirono cc. 51,4 di N a 17° e 763 mm.

Calc. per $C_2H_4N_4$: C % 28,57 ; H % 4,74 ; N % 66,66.

Trovato: » 28,46 » 4,79 » 66,24.

N-etil-pirro α, β, α' triazolo

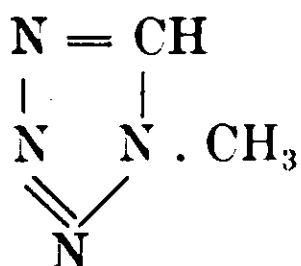
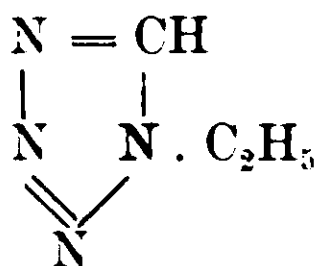
```
N — CH
‖    ‖
N    N
 \  /
  N
  |
 C₂H₅
```

Si ottiene riscaldando per parecchie ore in soluzione benzolica il sale di argento del tetrazolo ed ioduro d'etile, in quantità equimolecolari. Terminata la reazione, si separa l'ioduro d'argento, e si distilla a b. m. il benzolo. Il liquido che rimane si sottopone alla distillazione frazionata. Una 1ª porzione che costituisce l'N-etil-pirro α, β, α' triazolo distilla alla temperatura di 70°-71° ed alla pressione di 35 mm. A pressione ordinaria passa fra 152°-155°. La 2ª porzione consta dell'isomero N-etil-pirro α, β, β' triazolo, il quale distilla a 162°-164° a 30 mm.

Questa sostanza non si può distillare a pressione ordinaria perchè si decompone, alle volte con esplosione.

Gr. 0,0928 fornirono cc. 47,6 di N a 21° e 752 mm.

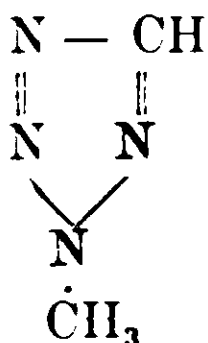
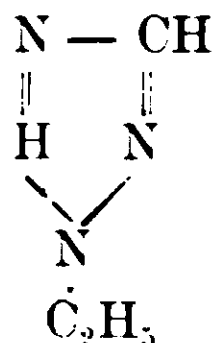
Calc. per $C_3H_6N_4$: N % 57,14 ; Trovato : 57.49.

Riportiamo nel seguente quadro le proprietà fisiche più importanti di alcuni derivati del tetrazolo, descritte in questa nota ed in altre precedenti.

```
N = CH              N = CH
|   |               |   |
N   N . CH3         N   N . C2H5
 \\ /                \\ /
  N                   N
```

N-metil-pirro α, β, β' triazolo   N-etil-pirro α, β, β' triazolo

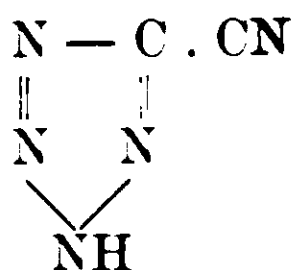
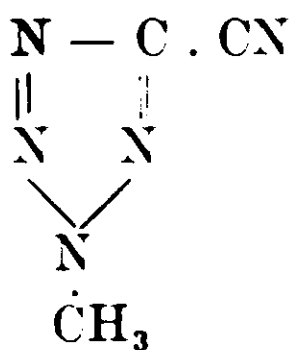
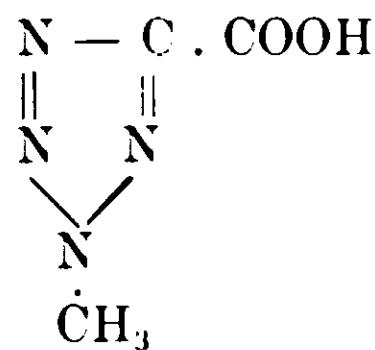
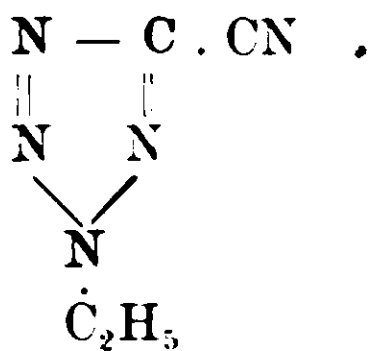
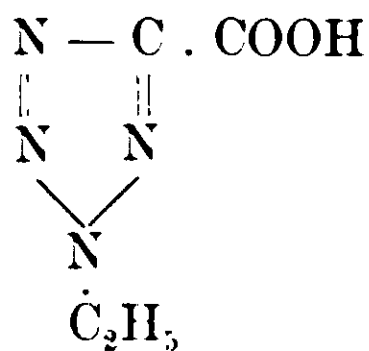
non distillabili a pressione ordinaria, ma solamente a pressione fortemente ridotta.

Solido P. F. 36°-37°   Liquido P. E. 155°-156° a 14 mm.
» » » 162°-164° a 30 mm.

```
N — CH              N — CH
||   ||             ||   ||
N   N               H   N
 \ /                 \ /
  N                   N
  |                   |
 CH3                 C2H5
```

N metil-pirro α, β, α' triazolo   N-etil-pirro α, β, α' triazolo

liquidi distillabili a pressione ordinaria

P. E. 145°-147°   P. E. 152°-155°

```
N — C . CN        N — C . CN        N — C . COOH
||   ||           ||   ||           ||   ||
N   N             N   N             N   N
 \ /               \ /               \ /
  NH                N                 N
                    |                 |
                   CH3               CH3
```

P. F. 99°   P. E. 100°-102° a 16 mm.   P. F. 204°-205°

```
N — C . CN          N — C . COOH
||   ||             ||   ||
N   N               N   N
 \ /                 \ /
  N                   N
  |                   |
 C2H5                C2H5
```

P. E. 127° a 46 mm.   P. F. 124°-125°

Sulla presenza del bario e dell'arsenico nei tabacchi lavorati italiani

Nota di R. SPALLINO

(Giunta il 12 settembre 1913)

Numerose esperienze hanno provato che le piante possono assorbire dal terreno tutte quelle sostanze che vengono a trovarsi in contatto delle loro radici, siano esse corpi che non s'incontrano mai in natura, come il bleu di metilene (¹), siano esse metalli rari come il tellurio, il titanio, il vanadio, il tallio, il molibdeno etc., siano anche sostanze tossiche quali ad es. l'arsenico, il rame, il piombo etc. (²). La presenza di questi elementi ha reso ancora più difficile ed arduo il problema riguardante la funzione delle singole sostante minerali nel ricambio vegetale, e solo di alcuni di questi elementi si è potuta dimostrare l'utilità. Così Raulin con le sue classiche ricerche ha potuto dimostrare che lo zinco, spesso presente in quantità rilevante nelle piante, esercita un'azione fortemente eccitante nell'accrescimento vegetale, e Bertrand è riuscito a chiarire in parte la funzione del manganese nel metabolismo vegetale.

Siamo però ben lontani dal poter stabilire le funzioni multiple esercitate da un elemento nel ricambio vegetale ed animale, e grande oscurità regna ancora sulla forma chimica in cui le sostanze inorganiche vengono assimilate dalla moteria vivente e sulle trasformazioni che esse subiscono nell'organismo della pianta.

Ora se il constatare semplicemente la presenza di questo o di quell'altro elemento dalle ceneri di una pianta può avere una certa importanza per la fisiologia vegetale, stabilire la presenza e la quantità delle sostanze che possono riuscire dannose all'uomo ed agli animali, è di somma importanza pratica. Molti studiosi si sono occupati di ricerare l'arsenico nei vegetali, e fra questi principalmente Gautier (³), Clausman (⁴), Bertrand (⁵), Jadin ed Astruc (⁶), Ampola e

(¹) Pfeffer. Unters. a. d. Bota. Instit. Tübingen Bd. II (1883).

(²) Vedi W. Pfeffer Phisiologie vegetale, vol. I, e F. Czapek, Biochemie der Pflanzen, vol. II.

(³) Comp. Rend. *129* (1899); *130* (1900); *131* (1900); *134* (1902); *135* (1902); *135* e *137* (1903).

(⁴) Comp. Rend. *131* (1904).

(⁵) Comp. Rend. *134* e 135 (1902) e 136 (1903).

(⁶) Comp. Rend. *154* (1912).

Tommasi ([1]), hanno dimostrato che la presenza dell'arsenico è generale, normale in tutto il regno vegetale ed animale. Moltissime specie di piante sono state analizzate ed in ispecie quelle che servono all'alimentazione umana ed è stato calcolato che l'uomo ingerisce in media ogni anno con gli alimenti mgr. 7,66 di arsenico.

Negli Stati Uniti d'America, nelle regioni che vanno da Kamsas e Nebraska alla California e da Montana e Messico al Texas, da molti anni gli animali equini, bovini ed ovini vanno soggetti ad una malattia nota col nome di « Loco Diseace » dovuta all' ingestione di erbe che crescono spontanee in quei luoghi e delle quali la specie più diffusa è l'Astragalus comunis.

In seguito a studi eseguiti per conto del Governo degli Stati Uniti, nel 1908 A. C. Crawtord ([2]) ha potuto accertare che la malattia era dovuta al bario contenuto in quelle erbe. Numerose analisi di queste eseguite posteriormente da C. Dwigt Marsh ([3]) e da Alsberg e Blach ([4]) presso il Bureau of soils ([5]) vennero a confer-fermare quanto il Crawford aveva affermato.

Recentemente poi la presenza del bario è stata riscontrata da Me. Hargue ([6]) nelle piante del tabacco del Kentuky in quantità che varia da 0.01 a 0,07, calcolato came solfato, per 100 parti di sostanza secca.

Ho creduto pertanto non privo d' interesse vedere se bario ed arsenico fossero presenti ed in che quantità nei tabacchi lavorati italiani.

Per l'arsenico la ricerca ha un'importanza ben maggiore di quella del bario, sia perchè in alcuni suoi composti (come l'idrogeno arsenicale) è molto più nocivo del bario, sia perchè nelle foglie di tabacco possono venire a trovarsi quantità notevoli di arsenico. È noto infatti che per combattere i vermi tanto dannosi alle coltivazioni di tabacco si usano delle miscele insetticide a base di composti arsenicali, come ad es. arsenito di piombo, aceto arsenito di rame, arsenito di rame, arseniati di calcio, zinco, ferro, etc.

([1]) Ann. Staz. chim. agr. Roma (II), V (1901).
([2]) Bureau of Plant. Industry Bull. 129 (U. S. Dept. Agr.).
([3]) Bureau of Plant. Industry Bull. *146* (U. S. Dept. Agr.).
([4]) Ibidem.
([5]) Bureau of soils. Bull. 72.
([6]) I. Am. chem. soc. 35 (1913).

L'uso di questi composti va sempre più estendendosi di anno in anno specie in America, tanto da destare in tutti i paesi seria apprensione per l'arsenico che può rimanere sui frutti delle piante, specialmente se alle irrorazioni fatte non seguissero delle pioggie che dilavano l'insetticida.

Non è improbabile adunque che l'arsenico rimasto nelle foglie del tabacco irrorate con miscele arsenicali si possa poi venire a trovare nei lavorati. Peter [1] in foglie di tabacco comprate sui mercato e che provenivano da piante irrorate con verde di Parigi trovò quantità sensibili di arsenico e di rame; Garman [2] ne ritrovò fino ad 1 cgr. calcolato come anidride arseniosa per 100 gr. di foglia.

Ad ogni modo se la quantità di arsenico riscontrata non è forse tale da destare serie preoccupazioni per i tabacchi da fiuto, non è così per quelli da fumo se per effetto della combustione vengono a formarsi dei composti gassosi di arsenico, come l'idrogeno arsenicale, che anche in piccole quantità possono riuscire dannosi all'organismo umano.

Nè è improbabile che un tale gas venefico possa formarsi dai composti arsenicali durante la combustione dei sigari: si sa infatti che gli arseniti alcalini quando vengono scaldati. sopratutto in presenza di vapor d'acqua, perdono la metà del loro arsenico sotto forma d'idrogeno arsenicale mentre si formano arseniati [3].

Ricerca e determinazione del bario.

Gr. 200 di tabacco vennero inceneriti in capsula di platino; le ceneri riprese con circa 250 cm³ di acqua furono acidificate con acido cloridrico ed aggiunte con qualche goccia di acido solforico; dopo digestione a bagnomaria e riposo di 24 ore si acidificò maggiormente con acido cloridrico, si tenne per due ore a bagnomaria, si filtò e lavò a caldo. Il precipitato seccato fu posto in crogiolo di platino ed incenerito; si aggiunse allora qualche goccia di acido solforico, circa 30 cm³ di acido fluoridrico e si svaporò a secchezza.

Al residuo fu aggiunto del carbonato sodico e mantenuto in fusione per qualche ora. Dopo raffreddamento il crogiolo si mise in beker

(1) Kentucky. Sta. Rept. 1893.
(2) Kentucky. Sta. Bull. 63 (1895).
(3) Secondo Gautier nella combustione di sostanze organiche, anche in presenza di nitrati, i composti ossigenati di arsenico possono venire ridotti ad idrogeno arsenicale.

a bagnomaria con acqua, i carbonati insolubili vennero filtrati e lavati con acqua contenente carbonato sodico fino ad eliminazione dei solfati.

I carbonati raccolti su filtro vennero con molta cura sciolti con acido cloridrico diluilo e nel filtrato si determinò il bario nel modo prescritto dai trattati di analisi.

In alcuni campioni ho creduto utile determinare la quantità di bario solubile. A tal uopo gr. 200 di tabacco furono lasciati a digerire per due ore a bagno maria con 800 cm^3 di acqua; si filtrò e si ripetè l'operazione con altri 400 cm^3 di acqua.

Il residuo rimasto sul filtro venne accuratamente lavato con acqua bollente. Le acque ottenute dalle digestioni e dal lavaggio vennero evaporate in capsula di platino e nel residuo incenerito fu determinato il bario. Nella sostanza, spossata con acqua, rimasta sul filtro si determinò il bario insolubile operando come in precedenza.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

QUALITÀ del tabacco	Umidità a 100° %	Quantità analizz., gr.	Bario trovato calcolato come Ba SO_4			Ba SO_4 % di sostanza secca a 100°		
			solub. gr.	insol. gr.	totale gr.	solub. gr.	insol. gr.	totale gr.
Tabacchi da fiuto								
S. Antonino . . .	10.22	200	——	——	0,0496	——	——	0,0276
Polvere qual. super. Sun di Spagna . .	9.81	»	0.0121	0,0251	0.0372	0,0067	0,0139	0,0206
Polvere 1. qualità Leccese	10.00	»	0,0168	0,0348	0,0406	0,0093	0,0132	0,0225
Polvere 1. qualità Erbasanta	10.28	100	——	——	0,0210	——	——	0,0234
Rapato 1. qualità fermentato mezzano.	9.44	200	0,0056	0,0194	0,0250	0,0030	0,0163	0,0193
Rapato 1. qualità naturale fino . . .	10.80	100	——	——	0,0299	——	——	0,0355
Rapato II qualità Macubino	11.10	»	——	——	0,0324	——	——	0,0364
Tabacchi da fumo								
Fermentati comuni 1. qualità (Toscani).	9.10	»	——	——	0,0249	——	——	0,0273
Sigari comuni 1.qualità (Napoletani)	0.31	»	——	——	0,0260	——	——	0,0286
Spagnolette Macedonia	9.09	»	——	——	0,0217	——	——	0,0238

Dalle cifre riportate si può concludere:

1° I tabacchi lavorati italiani da fiuto e da fumo contengono tutti del bario in quantità che varia da 0,019 a 0.036 per 100 parti di sostanza secca a 100°, calcolato come solfato.

2° Una parte del bario trovasi allo stato solubile in acqua; la quantità varia da 0,003 a 0,009 per 100 parti di sostanza secca.

Sebbene l'opinione di Nägeli (¹) fondata sulle ricerche di Loew, secondo la quale Mg — Ca — Sr — Ba si possono rimpiazzare reciprocamente nei funghi, sia stata rigettata da Molisch (²) e Benecke (³), pure la presenza del bario in tutte le diverse specie di tabacco da me ricercate viene a rendere più accetta la possibilità che questo elemento abbia una qualche funzione nel metabolismo vegetale.

Ricerca e determinazione dell'arsenico.

Per la distruzione della sostanza organica ho impiegato il miscuglio solfonitrico secondo le indicazioni di Gautier (⁴) e Bertrand (⁵). Per il dosaggio dell'arsenico mi son servito dell'apparecchio di Marsh secondo le indicazioni date da Bertrand e Vamossy (⁶) in quanto riguarda l'andamento dell'apparecchio, però invece di pesare l'anello di arsenico, ho titolato questo con soluzione di iodio $^{N}/_{100}$ e soluzione di As^2O^3 $^{N}/_{100}$ secondo le norme date da Andrewss e W. Far (⁷), metodo che ho creduto preferibile alla titolazione diretta con iodio come dice Enghel e Bernard (⁸).

I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella.

(¹) Bot. Mittlg. 1881 vol. III.
(²) Bot. Centr. *60*, Wien. Akad. *104* (1895).
(³) Bot. Centr. *60* (1894); Jahrb. f. wiss. Bot. *28* (1895).
(⁴) Ann. Chim. Phys. (5) *8* (1876); Comp. Rend. Acc. Scien. *139* (1899).
(⁵) Ann. Chim. Phys. (7) *29* (1903); Ann. Inst. Past. *18* (1903).
(⁶) Ann. Chim. Phys. (8) *7* (1906).
(⁷) Zeit. Anorg. Chem. *62* (1909).
(⁸) Comp. Rend. Acc. Scienc. *122* (1896).

Qualità del Tabacco	Quantità adoperata in sostanza secca, gr.	Arsenico trovato in mgr.	Arsenico °/₀ di sostanza secca calcol. come As mgr.	Arsenico sulla cenere di gr.50 di tabacco
Tabacchi da fiuto				
Polvere S Antonino . .	50	0,08	0,16	
Rapato I. qualità fino . .	»	0,20	0,40	
» » nostrale.	»	0,17	0,34	
Tabacchi da fumo				
Sigari virginia	»	0 05	0,08	reazione negativa
Fermentati comuni I. qualità (Toscani) . . .	»	0,51	1,02	tracce indosabili
Sigari comuni I. qualità forti (Napoletani). . . .	»	0,15	0,30	reazione negativa
Spagnolette Macedonia .	»	0,32	0,64	

Dalle cifre riferite risulta che la quantità di arsenico contenuto nei tabacchi lavorati italiani varia tra un minimo di mgr. 0,08 a un massimo di mgr. 1,02.

Ho iniziate delle esperienze per accertare se nei prodotti della combustione sia presente idrogeno arsenicale.

Conclusioni.

Dalle ricerche su riferite si può concludere che : mentre la quantità di bario trovato sono talmente piccole da non determinare alcuna preoccupazione nel consumatore, non può dirsi altrettanto per l'arsenico giungendo la quantità trovata per i toscani ad es. a mgr. 1,02 °/₀.

Se si considera poi che l'uso degli arsenicali come insetticidi va sempre più estendendosi non è improbabile che le quantità riscontrate potrebbero aumentare ancora. Pertanto sarebbe forse opportuno che l'acquisto di foglia, provenienti da luoghi ove le irrorazioni arsenicali vengono praticate su larga scala, si facesse precedere da una ricerca quantitativa di arsenico.

Il dosaggio della nicotina sotto forma di silicotungstato

Nota di R. SPALLINO

Fin dal 1876 Godeffroy (¹) ha messo in rilievo la poca solubilità dei composti che l'acido silicotungstico forma con certi alcaloidi (atropina, cinconina, chinina etc...); deve però giungersi fino al 1899 per vedere da parte di G. Bertrand (²) proposto l'impiego di questo acido come reattivo generale degli alcaloidi.

L'acido silicotungstico $12TuO^3, SiO^2, 2H^2O$, che si prepara facilmente seguendo le indicazioni date da **Wirouboff** (³), ha principalmente il grande vantaggio di essere solubilissimo nell'acqua, come lo sono la maggior parte dei suoi sali; aggiunto a temperatura ordinaria alle soluzioni dei sali di alcaloidi, se la concentrazione di questi è sufficiente, dà dei precipitati generalmente fioccosi che in breve diventano polverosi, cristallini e facili a raccogliersi su filtro.

I silicotungstati che in tal modo si formano, sono generalmente insolubili o quasi nell'acqua fredda e resistono senza sciogliersi, all'azione degli acidi minerali ed organici anche molto concentrati, lasciando per calcinazione un residuo assolutamente fisso costituito da $SiO^2 + TuO^3$. Inoltre da essi possono con grande facilità rigenerarsi i relativi alcaloidi liberi, per azione anche di una diluitissima soluzione di alcali a temperatura ordinaria. Giustamente perciò Bertrand ha fatto rilevare i grandi vantaggi che può offrire l'impiego dell'acido silicotungstico nel campo degli alcaloidi.

Più recentemente lo stesso Bertrand (⁴) in unione con Javillier è tornato sull'argomento occupandosi in modo speciale dell'impiego dell'acido silicotungstico nel dosaggio della nicotina.

La nicotina dà con l'acido silicotungstico un sale pochissimo solubile a freddo, bianco e di apparenza amorfa al momento della sua formazione, ma che cristallizza facilmente in lamelle fini e lucenti se si abbandona per qualche tempo in seno alla sua acqua madre.

I detti AA. hanno stabilito che, operando in condizioni opportune di acidità, si può giungere a svelare in soluzione financo $^1/_{300 \cdot 000}$ di nicotina, alla quale enorme diluizione si nota ancora un'immediata

(¹) Berichte, *19*, 1803.
(²) Bulletin, (III) *21*, 435.
(³) Bull. Soc. fr. de mineralogie, *19*, 1896.
(⁴) Bullettin, (IV) *5*, 241.

opalescenza che in capo a qualche tempo si trasforma in un piccolo precipitato cristallino. Essi perciò hanno proposto di impiegare l'acido silicotungstico nella determinazione della nicotina.

Dopo avere estratto l'alcaloide dal materiale in esame (esaurendo questo a caldo con acido cloridrico diluito) consigliano: di precipitare l'alcaloide stesso per mezzo di una soluzione acquosa al 10 % di ac. silicotungstico separare e lavare convenientemente il precipitato ottenuto e decomporlo quindi a caldo con latte di magnesia. In tal modo si può far distillare la nicotina in un volume noto di soluzione acida titolata, della quale con opportuno indicatore si determina poi l'eccesso. L'ac. silicotungstico nel processo consigliato da Bertrand e Javillier non serve perciò ad altro che a separare (specialmente dall'ammoniaca) (¹) la nicotina sotto forma di sale insolubile in ambiente acido acquoso, giacchè poi, come si è detto, il silicotungstato che si precipita viene decomposto e l'alcaloide titolato per la solida via volumetriva.

Al termine dol loro lavoro Bertrand e Javillier hanno però osservato di sfuggita che a tale dosaggio volumetrico può anche sostituirsi un dosaggio gravimetrico, precipitando la nicotina iniziale allo stato di silicotungstato, raccogliendo, lavando e calcinando il precipitato.

Il silicotungstato di nicotina, seccato a 30°, ha la composizione $12TuO^3, SiO^2, 2H^2O, 2C^{10}H^{14}N^2 . 5H^2O$ e per calcinazione lascia un residuo di $12TuO^3 + SiO^2$ dal cui peso (mediante il fattore 0,1139) si deduce la quantità di nicotina contenuta nel liquido in esame.

É stato anche trovato da vari autori che questo dosaggio gravimetrico della nicotina dà ottimi risultati e viene giustamente preferito alla precipitazione proposta da Meszlényi (²) sotto forma di molibdato di ammonio e nicotina giacchè questo precipitato calcinato lascia facilmente volatizzare un pò di MoO^3.

Recentemente infine Chapin (³) ha proposto, invece di calcinare il precipitato del silicotungstato e pesare il residuo ($12TuO^3+SiO^2$), di

(¹) L'ac. silicotungstico non precipita l'ammoniaca. la metilammina, nelle quantità in cui queste possono trovarsi presenti insieme alla nicotina nei comuni dosaggi; soltanto quando il contenuto di NH_3 sale al 4-5 % (cosa che non ha mai riscontro nella pratica) si separa un silicotungstato doppio di nicotina ed ammoniaca.

(²) Die landwirtsch. Versuchsstationen. *61*. 321.

(³) Ballet. U. S. Department of Agriculture, 1911.

rendere più rapido il dosaggio raccogliendo il precipitato stesso in crogiolo Gooch, seccarlo a 125° e pesarlo. Secondo questo autore, il silicotungstato di nicotina (che a 30° possiede la composizione su detta) perdendo $5H^2O$ acquisterebbe a 125° la composizione $12TuO^3$, SiO^2, $2H^2O$, $2C^{10}H^{14}N^2$ per cui dal peso di questo precipitato essiccato può dedursi il quantitativo di nicotina.

Durante alcune ricerche che mi hanno condotto a stabilire un nuovo dosaggio volumetrico della nicotina ho creduto opportuno di controllare i risultati ottenuti con quelli provenienti dalla determinazione ponderale di questo alcaloide eseguite per mezzo dell'acido silicotungstico.

Seguendo le indicazioni di Bertrand e Javillier, in una serie di esperienze ho calcinato i precipitati di silicotungstato di nicotina; pesando i residui $12TuO^3 + SiO^2$ con l'impiego del fattore 0,1139, ho ottenuto costantemente ottimi risultati anche se si trattava di quantità molto piccole di alcaloide.

Seguendo invece le indicazioni di Chapin ho raccolto in crogioli Gooch i precipitati di silicotungstato di nicotina, pesandoli dopo essiccamento a 125°. In queste condizioni non sono però riuscito mai ad avere risultati costanti, giacchè il silicotungstato di nicotina, tenuto alla temperatura di 125°, non si arresta decisamente ad una perdita di peso corrispondente a 5 molecole di acqua, come sopra si è detto, ma invece lentamente e con persistente continuità seguita a diminuire di peso tanto che dopo 34 ore di riscaldamento non si riesce ancora a raggiungere costanza di peso. Naturalmente con ciò va sensibilmente e progressivamente diminuendo anche la quantità di nicotina che deve dedursi dal peso del precipitato.

Il silicotungstato di nicotina venne precipitato da una soluzione a titolo noto in nicotina mediante l'aggiunta di un eccesso di ac. silicotungstico (in soluzione al 10 %) e previa acidificazione con acido cloridrico diluito; il precipitato bianco fioccoso venne per 24 ore lasciato a sè: in tal modo si depose nettamente al fondo, assumendo un bell'aspetto cristallino in lamine lucenti, indi venne raccolto su filtro tarato e lavato a temperatura ordinaria prima con soluzione di acido cloridrico all'1 % e poi con acqua.

Esposto entro un pesafiltri in istufa alla temperatura costante di 125°, si ottenne alle diverse pesate, fatte ognuna dopo un numero crescente di ore, i valori esposti nella seguente tabella.

Nicotina impiegata gr. 0,1116

12 Tu O^3, Si^2, $3H^2O$, $2C^{10}H^{14}N^2$, calcolato gr. 1,1037

	Durata dello ossicamonto	Silicotungstato trovato	Nicotina trovata
I	2 ore	gr. 0,1042	gr. 0,1116
II	4 ore	» 1,1026	» 0,1114
III	8 ore	» 1,0960	» 0,1108
IV	16 ore	» 1,0921	» 0.1104
V	21 ore	» 1,0808	» 0,1092
VI	28 ore	» 1,0746	» 0,1087
VII	34 ore	» 1,0681	» 0,1080

Come si vede dai risultati ora riportati, dopo 34 ore di essiccamento non si era ancora raggiunta la costanza di peso. Mentre dopo due ore il peso del silicotungstato sembra coincidere col calcolato, per la successiva azione del calore esso ha continuato ancora a perdere, tanto che dopo 34 ore ha diminuito di gr. 0,036.

Per quanto nella molecola del siiicowolframato di nicotina la parte fissa $12TuO^3,SiO^2$ abbia una grandissima eccedenza in peso di fronte alla parte volatile ($2H^2O,2C^{10}H^{14}N^2$) (per modo che ad ogni decigrammo che il silicotungstato perde in peso col progressivo essiccamento corrisponde appena una perdita di un contigrammo di nicotina), pure la perdita di quest'ultima non è trascurabile, per il fatto anche che non accenna a fermarsi dopo tante ore.

Il precipitato del silicotungstato che era stato in istufa a 125° per 34 ore, venne ora posto in crogiolo tarato assieme al filtro ed accuratamente calcinato. Si ottenne un residuo di gr. 0,9814 di TuO^3+SiO^2 pari a gr. 0,1118 di nicotina di fronte a gr. 0,1116 che rappresenta la quantità impiegata per il dosaggio. Questo risultato conferma la bontà del dosaggio della nicotina fatto sotto forma di silicotungstato, tutte le volte che questo si calcini e si pesi il residuo TuO^3+SiO^2.

Prove ripetute su altre soluzioni titolate di nicotina, dirette come prima a pesare il silicowolframato seccato a 125°, mi hanno dato gli stessi sfavorevoli risultati.

Ad una temperatura di essiccamento inferiore (115°) non si riesce ad allontanare completamente dal precipitato fresco il quantitativo di acqua necessario per arrivare al biidrato $12TuO^3,SiO^2,2H^2O,3C^{10}H^{14}N^2$, che Chapin consigliò di pesare; ad una temperatura superiore già si avverte lieve odore di nicotina che sfugge.

Concludendo: il dosaggio ponderale della nicotina sotto forma di silicotungstato dà buoni risultati tutte le volte che questo si calcini pesando il residuo fisso TuO^3+SiO^2; non dà risultati esatti quando si pesi, come consiglia Chapin, dopo essiccamento a 125°.

Del resto tutte le determinazioni gravimetriche degli altri alcaloidi (aconitina, stricnina, caffeina, morfina, atropina) vengono eseguite calcinando il precipitato lavato e seccato, e pesando il residuo; nessuno di tali silicotungstati, per quanto finora si conosce, si presta ad essere pesato dopo un essiccamento più o meno spinto, insistente come risulta avvenire per quello di nicotina.

Nota — Ho voluto sperimentare se l'acido picrolonico che è ormai entrato molto in uso come reattivo degli alcaloidi, si prestasse per un dosaggio ponderale della nicotina. Lo scopo non può raggiungersi perchè il picrolonato di nicotina è notevolmente solubile in acqua tanto che l'ac. picrolonico non dà precipitato con le soluzioni di nicotina se queste sono molto diluite.

Avendo tuttavia a disposizione una certa quantità di picrolonato di nicotina, ottenuto per precipitazione, ho voluto determinarne il punto di fusione e la formola. Ricristallizzato da una miscela di acqua ed acetone, si presenta in bellissimi cristalli, soffici, color giallo canario fondenti a 223°. Messi a contatto con acqua vi si sciolgono debolmente colorandola in giallo.

All'analisi dimostrò possedere la composizione $2C^{10}H^8O^5N^4,C^{10}H^{14}N^2$ ossia di un dipicrolonato di nicotina.

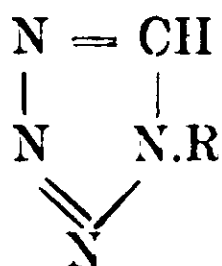
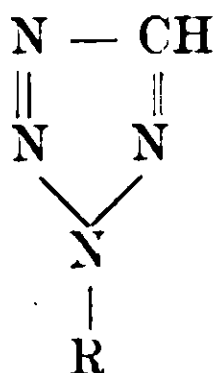
Calcol. per $C^{30}H^{30}O^{10}N^{10}$: N 20,29; trovato: N 20.01, 20.16.

Sulle costanti idrolitiche di alcuni derivati del tetrazolo.

Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ.

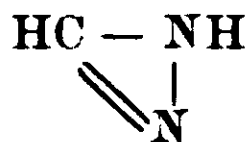
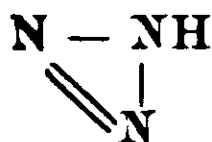
(Giunta il 16 giugno 1918)

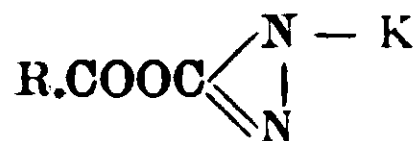
Ho creduto interessante determinare la costante d'idrolisi di alcuni N-derivati isomeri del tetrazolo, da me, assieme a T. Passalacqua, ottenuti e descritti precedentemente:

N = CH N — CH
| | ‖ ‖
N N.R N N
N N
|
R

pirro α, β, α' triazolo pirro α, β, β' triazolo

Queste sostanze, di natura debolmente basica, derivano teoricamente da due tetrazoli isomeri (non identificabili, com'è noto, perchè in rapporto di tautomeria) di natura acida diversa [1]

[1] La formula II sarebbe più acida della formula I. Si sa, difatti, che la vicinanza di atomi di azoto al gruppo immidico ne esalta il carattere acido. Basti ricordare il carattere spiccatamente acido dalla diazoimmide, in confronto a quello debolmente acido del diazometano.

N — NH HC — NH
N N

Dai lavori di Hantzsch e Lehmann (Berichte 34, 2508, 1901) risulta che l'H del diazogruppo nei diazoeteri grassi può essere sostituito dai metalli alcalini. In questa sostituzione avviene una isomerizzazione del gruppo diazo, originandosi sali degli isodiazoeteri

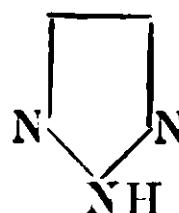
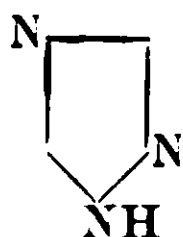
R.COOC<(N — K, N)

La gliossalina, p. es., è più basica del pirazolo (Dedichen, Berichte 39, 1831, 1906).

N
N.
NH NH

In questo senso non sono state studiate le proprietà basiche del triazolo e dell'osotriazolo

N
N N N
NH NH

entrambi anfoteri.

$$\text{I)}\quad \begin{array}{c} N = CH \\ | \quad\quad | \\ N \quad N.H \\ \diagdown\diagup \\ N \end{array} \qquad\qquad \text{II)}\quad \begin{array}{c} N - CH \\ \| \quad\quad \| \\ N \quad N \\ \diagdown\diagup \\ NH \end{array}$$

e pertanto la sostituzione di radicali alcoolici dovrebbe agire nel senso di esaltare in misura diversa le proprietà basiche nelle due serie isomere.

Come risulta, difatti, dalle esperienze sotto riferite, la costante idrolitica dell' N.metil-pirro-α, β, α'-triazolo è $K = 0{,}00026$, mentre quella dell'isomero è 0,000047. La prima base, per quanto debole, è più forte della seconda. Inoltre la sostituzione dell'etile aumenta il carattere basico in tutti e due gl'isomeri. L'N-etil-pirro-α, β, α'-triazolo ha una costante uguale a 0,00049, l'N-etil-pirro-α, β, β'-triazolo ha $K = 0{,}00014$.

La costante si è calcolata secondo la formula

$$\frac{\text{C sale}}{\text{C acido} \times \text{C base}} = \text{costante.}$$

Se con K_0 s'indica la costante dell'acido cloridrico, determinata con la catalisi dell'acetato di metile, K il valore che assume K_0 con l'aggiunta della base, $\frac{K}{K_0}$ corrisponde alla concentrazione dell'acido libero, $1 - \frac{K}{K_0}$ alla concentrazione del sale, e $n - 1 \frac{K}{K_0}$ a quella della base.

Sostituendo i valori corrispondenti nell'equazione 1 e per $n = 1$ si avrà

$$\frac{K_0 (K_0 - K)}{K^2} = \text{cost. (1).}$$

Nel calcolo si è eliminato il valore della costante K_0.

PARTE SPERIMENTALE.

t rappresenta il tempo espresso in minuti, x il numero dei cm^3 di acqua di barite circa $^1/_{15}$ n. che neutralizzano 1 cc. della soluzione. Poichè l'addizione della base aumenta il volume della soluzione e diminuisce la velocità della catalisi, il valore di ogni costante si è moltiplicato per il rapporto tra il titolo della soluzione origi-

(1) Walker. Zeits. phys. chem. 4, 319.

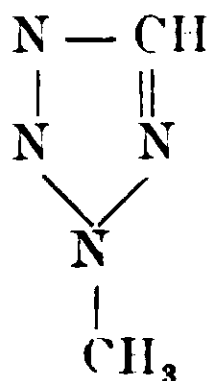
naria (acido cloridrico ed acetato di metile) ed il titolo della nuova soluzione dopo l'aggiunta della base. (Walker. *l.* c.).

10 ce. di HCl n.
1 cc. di acetato di metile

t	x	A-x	$\lg \frac{A}{A\text{-}x} \cdot \frac{1}{t}$
0	——	13,53	———
30	2,25	11,02	0,00298
60	4,54	8,99	0,00296
90	6,26	7,27	0,00299
120	7,67	5,86	0.00302
150	8,88	4,65	0,00308
180	9,70	3,84	0,00303
∞	13.53		0,00301

t	x	A-x	$\lg \frac{A}{A\text{-}x} \cdot \frac{1}{t}$
0	——	13,44	———
30	2,55	10,89	0,00304
60	4,20	8.94	0,00295
90	6,24	7,20	0,00301
120	7,64	5,80	0,00304
150	8,80	5,64	0,00307
180	9,56	3,88	0,00299
∞	13,44		0,00302.

10 cc. di HCl n. (1 mol.)
1 cm. di acetato di metile
gr. 0,84 di base (1 mol.)

```
N — CH
|    ||
N    N
 \  /
  N
  |
 CH3
```

t	x	A-x	$\lg \frac{A}{A-x} \cdot \frac{1}{t}$
0	——	13,43	———
45	3,23	10,20	0,00265
75	4.95	8,48	0,00266
105	6,36	7,07	0,00265
145	7,77	5.66	0.00259
180	8,78	4.65	0,00256
∞	13,43		0,00260

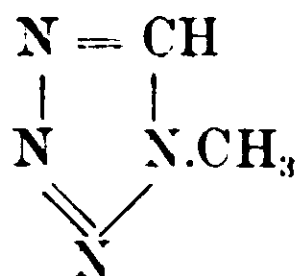
$$k = 0,00260 \times \frac{14.20}{13.21} = 0,00279$$

t	x	A-x	$\lg \frac{A}{A-x} \cdot \frac{1}{t}$
0	——	13,40	———
45	3,21	10,19	0,00264
75	4,69	8,44	0,00267
105	6,30	7,10	0,00262
145	7,68	5,72	0,00256
180	8,85	4,58	5,00259
∞	13.40		0,00262

$$K = 0,00261 \times 1,074 = 0,00280$$

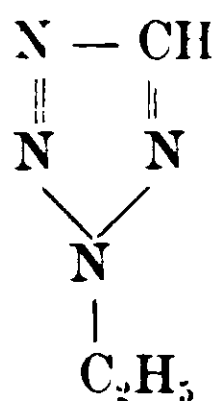
$$\frac{301-280}{(280)^2} = \text{cost.} = 0.000260$$

10 cc. di HCl n. (1 mol.)
1 cc. di acetato di metile
gr. 0,84 di base (1 mol.)

N = CH
| |
N N.CH_3
\\/
N

t	x	A-x	$\lg \frac{A}{A-x} \cdot \frac{1}{t}$
0	——	13,20	———
35	2,55	10,65	0,00266
60	4,18	9,02	0,00275
105	6.46	6,76	0,00278
145	7,88	5,32	0,00272
180	8,97	4,23	0,00274
205	9,70	3,50	0,00281
∞	13,20		0,00274

$$k = 0,00274 \times 4,085 = 0,00297$$
cost. = 0,000047

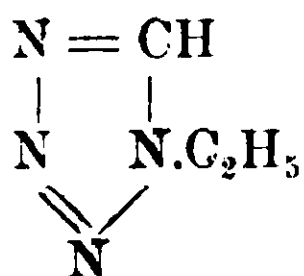
10 cc. di HCl n. (1 mol.)
1 cc. di acetato di metile
gr. 0,98 di base (1 mol.)

N — CH
|| ||
N N
\/
N
|
C_2H_5

t	x	A-x	$\lg \frac{A}{A-x} \cdot \frac{1}{t}$
0	——	13.33	———
40	2.72	10.61	0,00245
80	2.94	8.39	0,00250
120	6.82	6.51	0,00258
160	8.18	5.15	0,00257
200	9.35	3.98	0,90262
∞	13.33		0,00254

t	x	A-x	$\lg \frac{A}{A-x} \cdot \frac{1}{t}$
0	——	13.28	———
40	2.56	10.72	0.00257
65	4,33	9.05	0,00259
130	7.25	6.03	0,00263
165	8.24	5.04	0,00254
205	9.30	3.98	0,00255
∞	13.28		0,00258

k = 0,00256 × 1,04 = 0,00266.
cost = 0,00049

10cc. di HCl n. (1. mol.)
1 cc. di acetato di metile
gr. 0,98 di base (1 mol.)

```
N = CH
|     |
N   N.C2H5
 \\ /
  N
```

t	x	A-x	$\lg \frac{A}{A-x} \cdot \frac{1}{t}$
0	——	13,25	———
30	2,25	11,00	0,00269
60	4,23	9,10	0,00271
90	5,55	7,68	0,00263
120	6,76	6,47	0,00260
150	8,05	5,20	0,00270
∞	13 25		0,00266.

t	x	A-x	$\lg \frac{A}{A-x} \cdot \frac{1}{t}$
0	— —	13,30	— — —
35	2,65	10,60	0,00277
80	5 11	8,14	0,00264
130	7,13	6,12	0,00272
165	8 58	4,67	0,00274
∞	13,30		0,00271

$$k = 0{,}00268 \times 1{,}08 = 0{,}00289$$

$$\text{cost.} = 0{,}00014$$

Palermo, Istituto Chimico della R. Università

Nuovo metodo di dosaggio della nicotina in presenza di ammoniaca.

Nota di R. SPALLINO

Il dosaggio della nicotina si può eseguire con vari metodi, quasi tutti stabiliti con sicurezza: sono metodi volumetrici, gravimetrici, polarimetrici [1].

In pratica però quel che capita è di dover fare il dosaggio della nicotina in presenza di altre basi e sopratutto di ammoniaca, o che si tratti di determinarla nei vari tabacchi da fumo, da cicca e da fiuto, o nei prodotti intermedi della lavorazione, o che si tratti di stabilirne il contenuto nei succhi di tabacco (di cui l'uso si va continuamente estendendo a scopo insetticida), la nicotina viene sempre a trovarsi in presenza di ammoniaca; perciò quel che ordinariamente interessa è appunto di determinare la nicotina in presenza di ammoniaca.

Numerosi metodi sono stati proposti a questo scopo: ne ricorderò qualcuno [2].

[1] Schlösing, Ann. Chim. Phys. [3] *19*, 230 (1847); Kippenberg, Zeit. Analy. Cb. *39*, 201 (1900); Von Korczynski, Die methoden der exakten quantitativen Bestimmung der Alkaloide, pag. 21 (Berlin 1913. Borntraeger).

[2] Vedi l'estesa memoria sul riguardo di Kissliug, Zeit. Analy. Ch. *21*, 64 (1882) e le conferenze sulla Chimica applicata alla tecnologia del tabacco tenute da A. Pezzolato, Roma 1903.

Henry e Butron Charland proposero di separare l'ammoniaca dalla nicotina concentrando nel vuoto il liquido che le contiene entrambe; Schlöesing distillando la soluzione eterea delle due basi con che l'ammoniaca passa nel distillato e la nicotina no; Wittstein, Licke e Sekalweit profittando della diversa solubilità nell'alcool dei due solfati per avere una soluzione alcoolica di solfato di nicotina in cui, il primo determina la base dal peso di solfato di bario, e gli altri due distillando il solfato con potassa e titolando l'alcaloide che passa nella distillazione.

Meyer, Dragendorff e Nessler proposero invece di precipitare la nicotina direttamente dal miscuglio a mezzo di una soluzione di cloruro mercurico e ioduro di potassio e dedurre la quantità di nicotina dal volume di liquido adoperato per avere la precipitazione completa.

Questi metodi hanno subito numerose modificazioni (importanti ad es. quelle di Kissling e Biel al metodo Schlösing), le quali hanno eliminato qualcuno degli inconvenienti lamentati in ognuno di essi; ma in sostanza il dosaggio si è sempre fatto separando le due basi o per la differenza di volabilità, o per la differenza di solubilità dei solfati in alcool, o infine profittando che da un impasto dei due solfati con sabbia e calce l'etere estrae la sola nicotina [1]

A mostrare la poca concordanza dei risultati ottenuti con questi diversi metodi, riporto qui sotto i valori trovati da vari autori per il contenuto di nicotina di diverse specie di tabacchi.

	Henry e Butron	Schlösing	Nessler	Kissling
Avana	—	2,00	0,62	1,91
Kentucky	—	6,09	1,35	4,53
Virginia	1,00	6,87	—	4,78

É difficile ammettere che campioni delle stesse specie potessero presentare differenze così rilevanti nel loro contenuto di nicotina; occorre invece concludere che, malgrado la notevole importanza del tabacco come prodotto commerciale, nessuno dei metodi ricordati si può dire che permetta di fare determinazioni sicuramente esatte del costituente caratteristico di esso, la nicotina.

In Italia il Prof. Pezzolato propose nel 1889 un metodo fondato

[1] Così fu proposto da Kissling (loc. cit.) In seguito Toth, Chem. Zeit. 25, 610 (1901) propose invece l'aggiunta di gesso.

anch'esso sulla diversa solubilità in alcool dei due solfati di ammoniaca e di nicotina [1].

Il campione di tabacco, spappolato nel latte di magnesia, viene distillato in corrente di vapore: l'ammoniaca e la nicotina si raccolgono su acido solforico titolato e con alizarina e alcali si dosa l'eccesso d'acido. Tirando a secco e riprendendo con alcool assoluto si scioglie il solo solfato di nicotina e nella soluzione alcoolica si titola con potassa l'acido del solfato, adoperando come indicatore di nuovo l'alizarina. La sensibilità di questa, per effetto della presenza dell'alcool, viene talmente diminuita che la nicotina presente non esercita alcuna influenza su di essa e tutto l'acido del sale si può così dosare volumetricamente.

Quasi tutti questi metodi però presentano degl'inconvenienti dovuti o a poca esattezza o a troppa complicazione. Senza enumerarli partitamente rimando il lettore alla polemica svoltasi in proposito sulla Chemiker Zeitung nel 1911 e 1912 [2] dove è fatta anche parola di altri metodi (in parte nuovi [3], e in parte modificazioni di quelli sopra citati) che sono stati proposti e sono qua e là in uso.

Credo opportuno perciò riferire su di un nuovo metodo che ho adoperato in molti casi sempre con ottimi risultati.

La nicotina dà con l'acido picrico un sale costituito da una molecola di base e due di acido, cioè un dipicrato, nel quale evidentemente essa si comporta come base biacida. Questo dipicrato, p. f. 218°, sciolto in alcool comunica al liquido reazione acida, come si deduce dal colore che assume la soluzione per aggiunta di lacmoide.

L'acidità della soluzione si può dosare con idrato di bario, per aggiunta del quale a un certo punto si ha un netto cambiamento di colore da rosso-vinoso a verde. Alcune prove, istituite al fine d'indagare se questo viraggio avviene per aggiunta di quantità definite di base, hanno provato che esso effettivamente si verifica allorquando

(1) Atti dell'Accademia dei Lincei, vol. VI, 1889.

(2) Porchet e Regis, Chem. Zeit. 33, 1128 (1909); Schröder. id. *35*, 30 (1911); Ulex, id. *35*, 121 (1911); Toth, id. 35, 146 (1911); Leister, id. *35*, 239 (1911); Schröder, id. *35*, 382 (1911); Koenig, id. *35*, 521 (1911); Toth. id. 35, 936 (1911); Koenig, id. *35*, 1047 (1911); Porchet e Toudttr, id. *36*, 843 (1912); Toth id. *36*. 937 (1912).

(3) Quello ad es. di Bertrand e Javillier, Chem. Zeit. 1909, p. 393, i quali precipitano la nicotina allo stato di silicotungstato e da questo la separano per distillazione in corrente di vapore.

la quantità di alcali è tale da neutralizzare una delle due molecole di acido picrico del dipicrato.

Riporto i dati di due esperienze:

I. Gr. 0,3347 di dipicrato richiesero cm^3 10,70 di barite $N/_{20}$ corrispondenti ad un'acidità pari a gr. 0,1225 di acido picrico, mentre per una molecola si calcola gr. 0,1236.

II. Gr. 0,1090 di dipicrato richiesero cm^3 3,5 di barite $N/_{20}$ corrispondenti ad acido picrico gr. 0,0394, mentre per una molecola si calcola gr. 0,0402.

Tali risultati sembrano indicare che in soluzione alcoolica la nicotina si comporti rispetto all'acido picrico come base monoacida.

Dato questo comportamento, era facile immaginare un metodo di dosaggio della nicotina in presenza di ammoniaca. Basta infatti titolare con acido picrico una volta in soluzione acquosa ed un'altra in soluzione alcoolica: siccome il dipicrato è il sale che sempre si forma quando si fanno reagire in soluzione acquosa nicotina ed acido picrico, nel primo caso è da aspettarsi che per ogni due molecole di base (una di ammoniaca ed una di nicotina) si sarebbero consumate *tre* di acido e nel secondo *due* soltanto. Dalla differenza tra la quantità di acido adoperato nella prima e nella seconda titolazione si può risalire alla quantità di nicotina.

Nelle tabelle seguenti sono riportati i risultati di alcune delle esperienze eseguite le quali mostrano la giustezza delle mie previsioni.

Dovendo la quantità di nicotina risultare dal diverso comportamento di essa in soluzione acquosa e alcoolica, ho fatto dapprima una serie di titolazioni ricavando il quantitativo di nicotina dalla differenza tra l'eccesso di acido picrico che si dosa in soluzione alcoolica e quello che si dosa in soluzione acquosa; i risultati di queste prove sono riassunti nella tabella 1.

Le prove sono state eseguite aggiungendo una quantità nota di nicotina ad una quantità nota ed in eccesso di acido picrico. Dopo aver portato tutto in soluzione, il liquido ottenuto è stato diviso in due parti che vennero svaporate separatamente: in una, ripresa con acqua, è stato dosato l'eccesso di acido picrico con lacmoide e barite $N/_{20}$ (previa filtrazione per separare il picrato che si precipita); l'altra parte invece fu ripresa con tanto alcool da portare il residuo in so-

luzione e nel liquido alcoolico è stata dosata l'acidità con barite $N/_{20}$ e lacmoide.

Si sono adoperate: una soluzione di nicotina contenente gr. 0,00971 di alcaloide per cm³ (l'alcaloide usato proveniva della casa Merck ed era stato distillato in corrente d'idrogeno, p. eb. 346-347°), una soluzione di acido picrico ottenuta sciogliendo l'acido in acqua fino a saturazione e soluzione di barite $N/_{20}$.

TABELLA I.

	Soluzione di nicotina 1 cm³ = =gr.0,00971	Soluz. di ac. picrico 1 cm³ = =gr.0,00971	Soluzione barite $N/_{20}$ impiegata per		Nicotina	
			Soluzione alcoolica	Soluzione acquosa	Trovata	Data
I	cm³ 10	cm³ 50	cm³ 29,80	cm³ 17,70	gr. 0,0980	gr. 0,0971
II	» 10	» »	» 29,80	» 17,80	» 0.0972	» 0,0971
III	» 8	» »	» 32,20	» 22,50	» 0.0786	» 0,0777
IV	» 6	» »	» 34,90	» 27,60	» 0.0591	» 0,0583
V	» 12	» »	» 27,60	» 13 20	» 0,1166	» 0.1165
VI	» 14	» »	» 24,80	» 8,20	» 0,1345	» 0,1359

I numeri dei centimetri cubi di barite riportati nella tabella sono riferiti al volume totale di soluzione; essi sono perciò il doppio di quelli trovati sperimentalmente.

Il calcolo della nicotina è fatto in questo modo: prendiamo a considerare, per es., l'esperienza I. La differenza tra la barite adoperata per la soluzione alcoolica e quella per la soluzione acquosa è 29,80 — 17,70 = 12,10. Perciò 12,10 è il numero di centimetri cubi di barite $N/_{20}$ di cui l'alcalinità equivale a quella della nicotina contenuta nella soluzione: quindi la quantità di nicotina è eguale a 12,10 × 0,0081 = 0.0980, essendo 162 il peso molecolare della nicotina, e 0,0081 la quantità di questa corrispondente a 1 cm³ di barite $N/_{20}$.

Come vedesi, i risultati non potrebbero essere migliori. Allora son passato a fare determinazioni in presenza di ammoniaca. Anche in questo caso per fare le titolazioni ho diviso in due parti il liquido da analizzare, una per il dosaggio in soluzione alcoolica ed una in soluzione acquosa. Però durante l'evaporazione dei liquidi poteva

pensarsi che una certa quantità di ammoniaca ed in diversa misura potesse andar perduta; allora la differenza fra le due titolazioni non sarebbe più dovuta soltanto al diverso comportamento della nicotina in ambiente acquoso e in ambiente alcoolico, e non si potrebbe quindi più fare uso di questa differenza per stabilire il contenuto in nicotina. Ho voluto quindi vedere se nelle condizioni d'esperienza in cui dovevo operare, cioè evaporazione di un liquido contenente un eccesso di acido picrico, poteva o no aversi perdita di ammoniaca.

A tal fine ho eseguite delle esperienze su quattro soluzioni contenenti ammoniaca ed un eccesso di acido picrico partendo da 70 e da 100 cm³ di liquido. In due si è titolato l'eccesso di acido picrico direttamente con barite e nelle altre si è fatta la titolazione dopo aver tirato a secco e ripreso con acqua il residuo. Nella tabella 2 sono riportati i risultati

Tabella II.

	Soluzione di acido picrico 1 cm³ = gr. 0,0114	Soluzione di ammoniaca $N/_{10}$	Soluzione di Barite $N/_{20}$ impiegata direttamente per il liquido d'analisi	Soluzione di Barite $N/_{20}$ impiegata per il liquido svaporato e ripreso
I	cm³ 50	cm³ 18	cm³ 13,75	— —
II	» 50	» 18	— —	cm³ 13,77
III	» 50	» 10	» 29,80	— —
IV	» 50	» 10	— —	» 29,80

Come si vede, prima e dopo l'evaporazione si consuma uno stesso numero di centimetri cubi di barite, e perciò si deve concludere che nelle condizioni delle mie esperienze non si possono avere perdite di ammoniaca che falserebbero i risultati.

Del resto l' inconveniente temuto, anche se si fosse verificato, si sarebbe eliminato facilmente evaporando entrambi i volumi di soluzione, destinati l'uno alla titolazione della soluzione acquosa e l'altro a quella della soluzione alcoolica nelle stesse condizioni: così, se perdita di ammoniaca si fosse avuta nella evaporazione, essa sarebbe l' istessa nei due campioni e la differenza tra le due determinazioni

verrebbe ad essere in rapporto solo con la quantità di nicotina presente.

Io ho eseguita la titolazione in soluzione acquosa evaporando prima e riprendendo dopo il residuo con acqua sino ad avere un volume di 100 cm³; ho filtrato su filtro asciutto e sopra 75 cm³ ho fatto la titolazione.

Il residuo destinato alla titolazione in soluzione alcoolica è stato ripreso con alcool e nel liquido alcoolico ho eseguito il dosaggio. I risultati delle esperienze sono riportati nella seguente tabella.

TABELLA III.

	Soluzione di nicotina 1 cm³ = gr. 0,00971	Soluzione di ammoniaca N/10	Soluzione di acido picrico 1 cm³ = gr. 0,0096089	Soluzione di Barite N/20 impiegata per il		Nicotina	
				liquido alcoolico	liquido acquoso	trovata	data
I	cm³ 10	cm³ 8	cm³ 75	cm³ 35	cm³ 23,20	gr. 0,0956	gr. 0,0971
II	» 10	» 6	» »	» 39,2	» 27	» 0,0988	» »
III	» 10	» 5	» »	» 40,9	» 28,8	» 0,0980	» »
IV	» 10	» 4	» »	» 43	» 31	» 0,0972	» »
V	» 8	» 3	» »	» 47 41	» 38,9	» 0,0769	» 0,0777
VI	» 12	» 2	» »	» 44,50	» 30,1	» 0,1167	» 0,1165
VII	» 8	» 1	» »	» 51,40	» 41,7	» 0,0785	» 0,0777

Come si vede, l'accordo fra la nicotina adoperata e quella trovata è soddisfacente, anche variando fra limiti abbastanza estesi il rapporto tra la quantità di nicotina e di ammoniaca contemporaneamente presenti.

Stabilita così la possibilità di operare col nuovo metodo un dosaggio preciso e rapido della nicotina in presenza di ammoniaca. ho voluto farne applicazione alla determinazione della nicotina nel tabacco.

La varietà di tabacco adoperata era la polvere da fiuto S. Antonino messa in commercio dalla Direzione generale italiana delle Privative.

Ho operato in questo modo; pesata una quantità di tabacco variabile da gr. 1.5 a 3,5, la ho messa a distillare in corrente di vapore con latte di magnesia ed ho raccolto il distillato su quantità di

soluzione acquosa di acido picrico variabile da 50 a 100 cm^3; quando si son raccolti 600-700 cm^3 di distillato si è sicuri che tutta la nicotina è passata.

Il distillato veniva travasato in un pallone tarato da un litro e portato a volume con alcool, scaldando anche un pò, se necessario, onde avere una soluzione limpida. La soluzione veniva ora divisa in due parti eguali da 500 cm^3 l'una, ciascuna delle quali era messa separatamente a svaporare in capsula da 250 centimetri cubi.

Il residuo dell'evaporazione dell'una era sciolto in alcool e la soluzione veniva titolata con barite in presenza di lacmoide, il residuo dell'altra veniva ripreso con acqua e versato in pallone tarato da 100 cm^3 portando a volume; di questa soluzione filtrata su filtro asciutto si prelevavano 75 cm^3 e su questi si faceva la titolazione al solito con barite e lacmoide.

I risultati sono riportati nella seguente tabella:

TABELLA IV.

	Tabacco impiegato	Soluzione di acido picrico 1 cm^3 = gr. 0,009 089	Soluzione di Barite $N/_{20}$ impiegata per il		Nicotina trovata %
			liquido alcoolico	liquido acquoso	
I	gr. 1.50	cm^3 50	cm^3 33,4	cm^3 25,6	gr. 4,19
II	» 3,00	» 100	» 68,0	» 51.9	» 4,34
III	» 3,00	» »	» 67,9	» 51,9	» 4,33
IV	» 3.00	» »	» 67,5	» 51,7	» 4,26
V	» 2.00	» 50	» 24.8	» 14.4	» 4.19
IV	» 3,50	» 100	» 67,0	» 48 8	» 4,20

Il risultato delle diverse titolazioni molto concordanti fra loro sono la prova migliore della esattezza del metodo che si propone.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

Documenti per la storia della stereoisomeria
di E. PATERNÒ [1]

La stereoisomeria storicamente comprende tre concetti diversi Nel 1869, per interpretare la presunta esistenza dei tre isomeri $C_2H_4Br_2$, ammettevo, per il primo, la possibilità di isomeri di posizione nello spazio per composti a due atomi di carbonio congiunti da una sola valenza [2]; il secondo concetto fu svolto a cominciare dal 1874 da Le Bel e van't Hoff ed ha per base l'atomo di carboni o asimmetrico; il terzo fu svolto principalmente da Wislicenus ed è relativo alle isomerie dei derivati di un gruppo di due atomi di carbonio riuniti per un doppio legame. Tutti e tre questi concetti sono la conseguenza della tetravalenza dell'atomo di carbonio rappresentata dal Kekulé col tetraedro, e quello di van't Hoff è un caso concreto del concetto di Pasteur della dissimmetria molecolare, come altri casi ne sono quelli del Werner dei composti inorganici.

Ad evitare che possano andare disperse, pubblico tre lettere che servono a chiarire questo punto della storia della chimica, di A. Lieben l'una, di J. H. van't Hoff la seconda, e la terza di W. Meyerhoffer, e delle quali mi permetto pure di aggiungere il fac-simile.

I.

Torino, 25 Giugno 1869

Mio caro Emmanuele,

. . . .

Permettetemi una osservazione riguardo alla isomeria, accennata tanto da voi quanto da Cannizzaro, tra $\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{cases}$ e $\begin{cases} CClH_2 \\ CH_2Cl \end{cases}$.

Certamente non è assurdo il supporre una tale isomeria, anche senza differenziare le 4 valenze del C. Io credo però di non sbagliare

[1] Vedi pure:

E. Paternò. A proposito di un recente libro sulla stereochimica — Gazzetta chimica ital. XXIII p. 1. p. 35. 1893.

E. Paternò. Sulle origini della stereochimica — Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, voi. XVI, 2° sem. 1907. p. 717.

E. Paternò. Rendiconti della Società chimica di Roma, 1906. p. 129.

[2] Giornale di Scienze Naturali ed Economiche di Palermo, voi. V, p. 117-1869.

quando suppongo che la stessa causa che mi ha ritenuto d'ammetterla, avrà anche ritenuto tutti gli altri chimici (con tacita convenzione) di farlo.

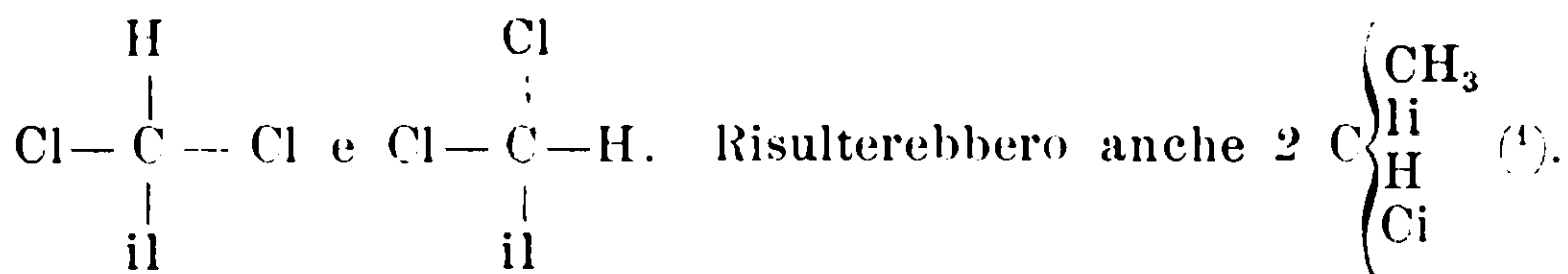
Voi forse non avete pensato che, ammettendo una tale isomeria, *saltate il Rubicone* che separa le speculazioni (considerate come lecite) intorno al modo di combinazione degli atomi, dalle speculazioni (meno lecite) intorno alla vera posizione degli atomi nello spazio.

In tutte le speculazioni finora fatte si ha sempre avuto cura di non far entrare mai la posizione reciproca nello spazio (la distanza e vicinanza) degli atomi. Quest'idea non entra nemmeno nelle speculazioni di Kekulé intorno alla isomeria nella serie aromatica.

Kekulé crede che $C_6H_4 \,.\, \overset{1}{Cl} \,.\, \overset{2}{Cl}$ sia differente da $C_6H_4 \,.\, \overset{1}{Cl} \,.\, \overset{3}{Cl}$ e da $C_6H_4 \,.\, \overset{1}{Cl} \,.\, \overset{4}{Cl}$, perchè nel 1° caso i due CCl si trovano combinati tra loro, nel 2° caso separati da CH, nel 3° caso separati da CH.CH, e per ammettere ciò non ha bisogno di fare ipotesi intorno alla vicinanza degli atomi. Potrebbe darsi che i due Cl nella posizione 1:2 siano in verità più distanti che non sono nella posizione 1:4! Questo non entra nell' ipotesi di Kekulé.

Facendo ipotesi sulla posizione reciproca degli atomi nello spazio sarebbero anche possibili 2 CH_2Cl_2, pur ammettendo la simmetria delle 4 valenze e l'esistenza d'un solo CH_3Cl, p. es.

$$Cl - \underset{\displaystyle il}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - Cl \quad e \quad Cl - \underset{\displaystyle il}{\overset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - H.$$

Risulterebbero anche 2 $C\begin{cases} CH_3 \\ li \\ H \\ Ci \end{cases}$ [1].

Ripeto che non considero come assurdo il supporre tali isomerie, ma non avendo noi nessun mezzo per conoscere la posizione topografica degli atomi (mentre ne abbiamo molti per conoscere il modo come son combinati) lo considero come un po' pericoloso per la scienza. Slanciandosi nello spazio in cerca di atomi si rischia di perdere la terra sotto i piedi!

Vostro aff.mo
Ad. Lieben

[1] Contrariamente alla vostra supposizione.

II.

Amsterdam 1er Novembre 1889

Mon cher Collègue!

. . . .

Enfin, je dois encore vous remercier de l'envoi de l'Intorno all'azione del percloruro di fosforo sul clorale. Curiosamentissime! impossible que j'ai eu sous les yeux ce travail auparavant (vous me dites de me l'avoir envoyé dans le temps), les figures pag. 7 auraient laissé leur souvenir ineffaçable; il est vrai que je possède votre travail sur les acides citraconiques et isomères, où votre énoncé, datant de 1869, est indiqué; cette indication m'à échappé. Vos figures m'ont frappé comme ce que je trouvai par hasard dans une des notes de M. Pasteur, oû il parie d'un *groupement tétraédrique dissymétrique* dans les deux acides tartriques; je l'ai cité quelque part, j'espère avoir l'occasion d'en faire autant des fig. pag. 7, quoique maintenant c'est plutôt du Wislicenus que du van't Hoff.

Ma femme me prie d'ajouter ses respects

vostre dévoué

J. H. van'tHoff

III.

Czernowitz. Hotel Weiss.
7-11-1891

Étant chargé de la part de M. J. H. van't Hoff de préparer une nouvelle édition de « Dix années dan l'histoire d'une théorie », je tiens à mentionner tous les précurseurs de cette théorie. Or, comme M. van't Hoff vient de m'annoncer, vous paraissez avoir proposé bien avant le savant hollandais le tetraèdre stéréochimique. Veuillez donc, je vous en prie, m'envoyer un éxemplaire de cet ouvrage, que je m'empresserai à mentionner dans la nouvelle édition.

Recevez, Monsieur, l'assurance de mes sentiments les plus distingués.

Wilhelm Meyerhoffer

Adresse:

Dr. W. Meyerhoffer
Lespezi (Roumanie)

Sull'alchilizzazione dei pirroli: I. Sintesi diretta degli omopirroli.

Nota di BERNARDO ODDO e ROMUALDO MAMELI.

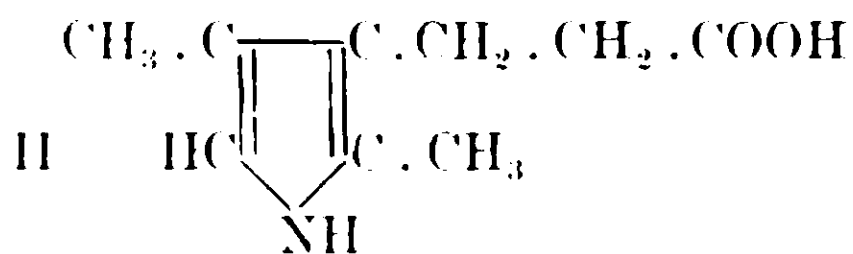
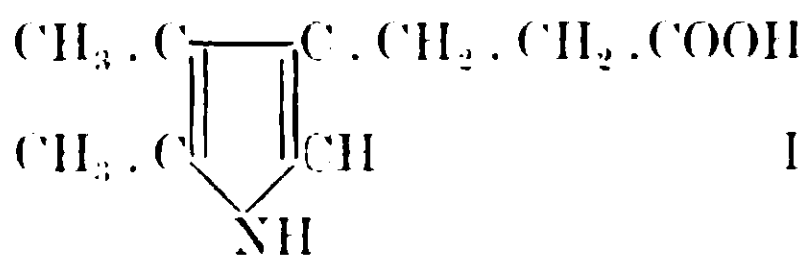
X nel gruppo del pirrolo.

(Giunta il 24 ottobre 1913)

Le ricerche, alcune molto recenti, specialmente di Hoppe Seiler's, Schunck, Nenchi, Zalesky, Marchlesky, Piloty e Willstätter, hanno dimostrato che i pirroli alchilati offrono interesse per la struttura dei due principali pigmenti degli organismi viventi: la clorofilla e l'emoglobina, come pure per i loro rapporti d'affinità.

L'uno e l'altro forniscono degli alchilpirroli e tali sono difatti l'emopirrolo e l'isoemopirrolo, il fillopirrolo ed il fonopirrolo, ai quali si riconnettono altri composti pirrolici, come l'acido fonopirrolcarbonico o acido dimetilpirrilpropionico, a cui Piloty [1] assegna una delle due formole:

$$\begin{array}{l} CH_3.C\!=\!\!=\!\!=\!C.CH_2.CH_2.COOH \\ CH_3.C \quad\;\; CH \\ \qquad\;\; NH \end{array} \qquad \text{I}$$

$$\text{II} \qquad \begin{array}{l} CH_3.C\!=\!\!=\!\!=\!C.CH_2.CH_2.COOH \\ HC \quad\;\; C.CH_3 \\ \qquad\;\; NH \end{array}$$

e che per ulteriore scissione dà l'emopirrolo ed i suoi isomeri.

Ciò spiega la numerosa ed importante serie di lavori che vanno compiendosi in questi ultimi tempi sulla preparazione sintetica dei pirroli alchilati; ci limitiamo a citare quelli di Knorr e Hesse [2], di H. Fischer e E. Bartholomeus [3], di Willstätter e Asahina [4] diretti specialmente a stabilire, per confronto, la costituzione degli emopirroli.

Essendo nostra intenzione di fare una serie di studii su questo campo, allo scopo di preparare per sintesi diretta – per azione degli ioduri alcoolici sui magnesilpirroli – composti di tale natura, crediamo utile di riservarci con la presente Nota questo campo di ricerche,

(1) Liebig's Ann. CCCLXXVII, 334 (1910): CCCLXXXVIII, 313 (1912).
(2) Berichte, 44, 2758 (1911).
(3) Berichte, 44, 313 (1911).
(4) Berichte, 44, 377 (1911).

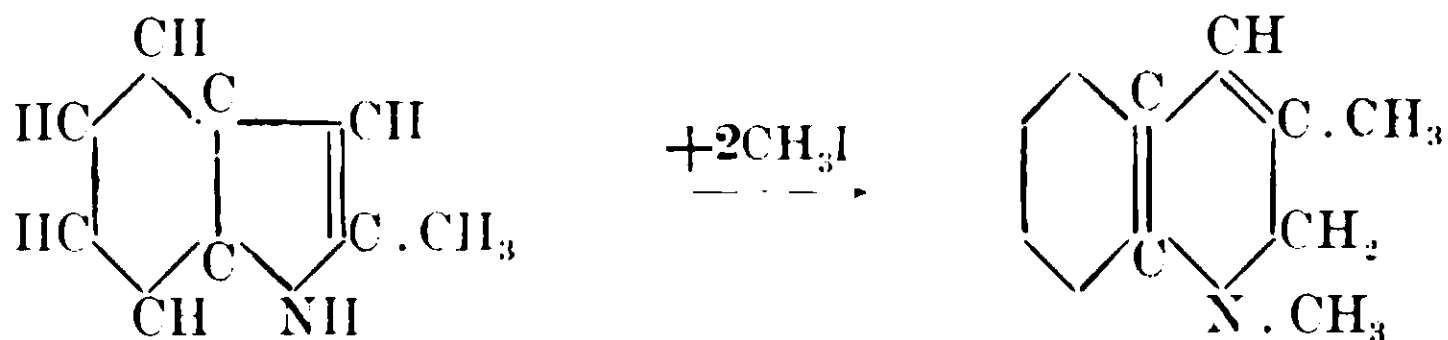
tanto più che la facile alterabilità degli alchilpirroli costituisce una grave difficoltà anche di tempo e richiede di operare su quantità non piccole di prodotto. L'azione poi degli ioduri alcoolici sui composti pirrolici va studiata sotto aspetti diversi, perchè, analogamente agli indoli, essi possono condurre a sostanze alcaloidee.

Queste sono state ottenute specialmente, o scaldando il pirrolo con ioduro di metile in presenza di potassa in tubi chiusi, o meglio ancora impiegando, invece del pirrolo e della potassa che conducono a prodotti molto resinosi, il sale alcalino dell'acido α.carbopirrolico.

In queste condizioni volendo seguire il concetto applicato da E. Fischer [1] nello spiegare il meccanismo d'azione dell'ioduro di metile sugli indoli, che si trasformino cioè per tali reazioni in diidrochinoline alchilate:

CH
HC C CH
HC C $C.CH_3$
CH NH

$+ 2CH_3I$ ⟶

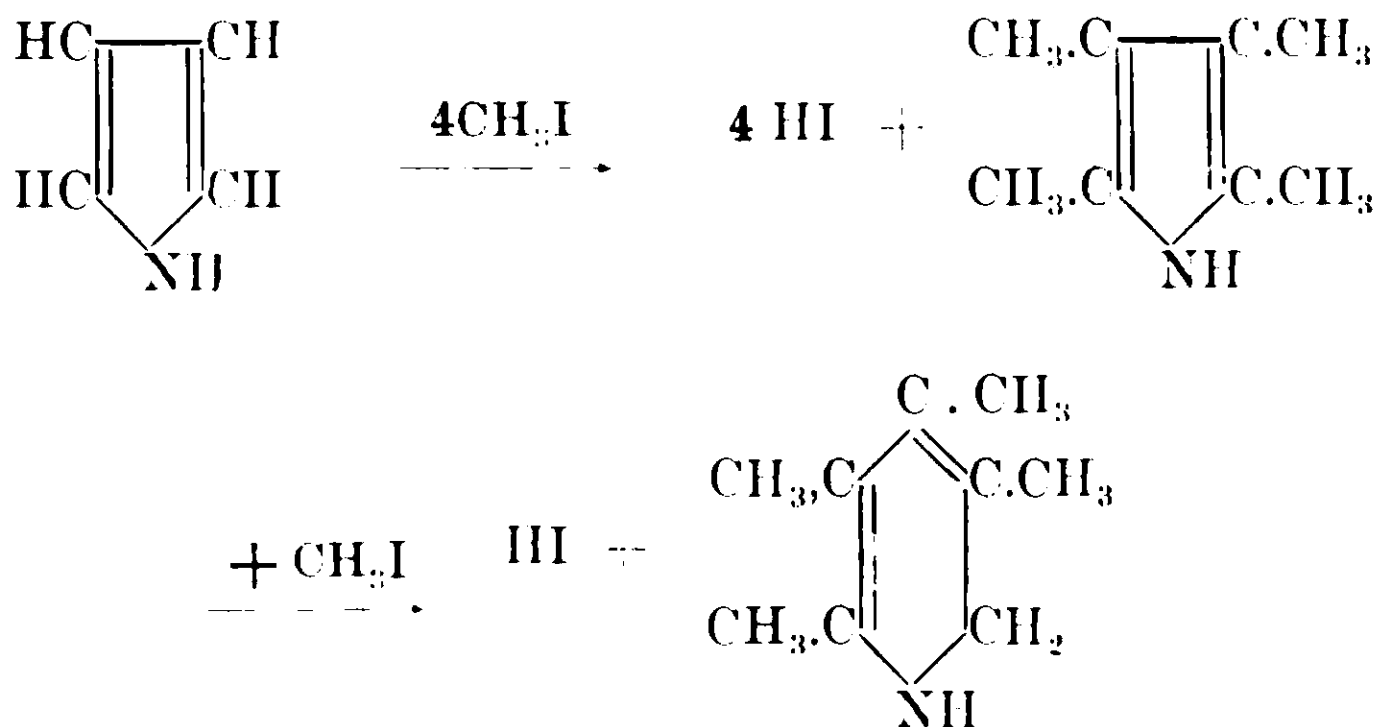
CH
C $C.CH_3$
C CH_2
$N.CH_3$

si ritenne che anche il pirrolo [2] subisse una trasformazione corrispondente:

HC CH
HC CH
NH

$4CH_3I$ ⟶ 4 HI +

$CH_3.C$ $C.CH_3$
$CH_3.C$ $C.CH_3$
NH

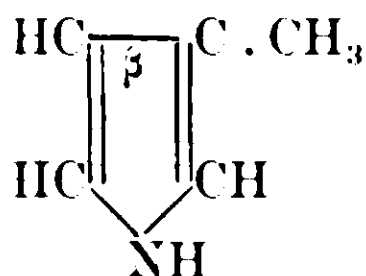
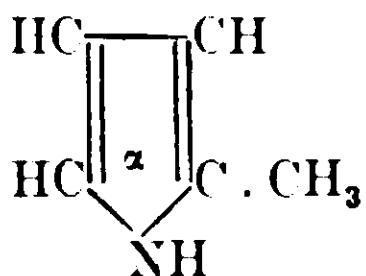
$+ CH_3I$ ⟶ HI +

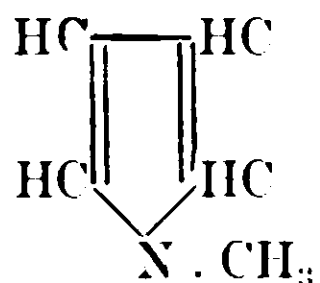
$C.CH_3$
$CH_3.C$ $C.CH_3$
$CH_3.C$ CH_2
NH

Quando però, undici anni dopo, si dimostrò che la base di E. Fischer e le altre analoghe ottenute non dovevano considerarsi come derivati della chinolina idrogenata, ma dell'indolo o indolenina [3],

(1) Berichte, XX, 819 e 2198 (1887); Liebig's Ann. 242, 348 (1887).
(2) Ciamician e Anderlini, Gazz. chim. ital., 557 (1888).
(3) K. Brunner, Berichte, XXI. 612, 1488 (1898); G. Plancher, R. Acc. dei Lincei, 1898.

allora cadde la supposizione fatta; ma mentre parecchi lavori furono eseguiti sulle indolenine, nessuna ricerca è stata fatta sulla costituzione delle basi che si formano dal pirrolo che servisse a stabilire se effettivamente vi è analogia di comportamento del pirrolo con l'indolo nella metilazione (1).

In questo lavoro noi ci siamo occupati di stabilire per ora le condizioni migliori per la preparazione sintetica degli omopirroli: α- e β-metilpirrolo:

```
HC——CH              HC——C . CH3
 ‖   ‖               ‖ β ‖
HC α C . CH3        HC   CH
  \ /                 \ /
  NH                  NH
```

che costituiscono i primi termini dei veri omologhi del pirrolo. Essi si riscontrano nel così detto olio animale di Dippel (2), che si ha per distillazione secca delle sostanze albuminoidi, ed indipendentemente dalle basi alcaloidee, a cui abbiamo accennato, si è tentato di ottenerli per sintesi diretta sia per azione dell'ioduro di metile sul pirrolo libero che sul suo composto potassico. In nessuno dei due casi però, operando a pressione ordinaria, si ha reazione alcuna, ed operando in tubi chiusi sul pirrolo potassico, si ottiene quasi unicamente il derivato all'azoto: l'N.metilpirrolo (3):

```
HC——HC
 ‖   ‖
HC   HC
  \ /
  N . CH3
```

Conformemente a quanto ha dimostrato uno di noi (Oddo) in precedenti lavori sull'azione di diversi radicali organici alogenati sul magnesilpirrolo, si poteva prevedere che anche l'ioduro di metile potesse condurre, magari con minore facilità, ad un metilpirrolo sosti-

(1) Nella conferenza « Intorno allo sviluppo della chimica dei pirrolo nell'ultimo quarto di secolo » [Berichte, 37, 4200 (1904)], il Prof. Ciamician infatti, pur supponendo che, analogamente all'indolo, si possono formare per il pirrolo delle pirrolenine, non tralasciò di dire: « Das Studium dieser Letzteren (Pyrrolreihe) ist zwar noch sehr unvollständig und die Methylirung der Pyrrole einer erneueten Bearbeitung bedürftig... ».

(2) Weidel e Ciamician, Berichte, XIII, 75 (1880).

(3) Ciamician (collaboratori: Dennstedt e Anderlini), Gazz. chim. ital., XV, 9 (1885); ibidem. XVIII, 557 (1888).

tuito in posizione α. Tale previsione si è avverata solo in parte perchè il composto α si forma in piccole quantità, assieme a quantità pure piccole di un dimetilpirrolo. Come prodotto principale si ha invece il β-derivato. Ciò mostreremo più avanti mediante l'ossidazione del prodotto ottenuto con potassa fusa, come pure per azione del cloruro di acetile sul suo composto magnesiaco. Quest'ultimo fatto ci ha permesso di confermare ancora una volta ciò che uno di noi aveva dimostrato [1], che cioè per mezzo dei magnesilcomposti è possibile la sostituzione a grado a grado di tutti gli idrogeni del nucleo tetrolico, fatto che ha trovato già parecchie utili applicazioni [2].

La facilità di reazione come si era previsto, dell'ioduro di metile, è inferiore a quella degli altri radicali organici alogenati che portano assieme un ossigeno carbonilico. Lo stesso avviene con altri ioduri alcoolici a catena più lunga, sui quali abbiamo già raccolti parecchi dati. Questo comportamento rende così ancora più probabile l'ipotesi fatta [3], che l'azione dei cloruri e anidridi acidi e degli esteri clorocarbonici venga favorita dal doppio legame fra ossigeno e carbonio, per cui in un primo tempo si ottengono dei prodotti di addizione e solo in un secondo tempo si ha l'eliminazione della parte minerale o rispettivamente del sale organico e l'unione dei due residui organici.

Per ultimo facciamo notare che per quanto l'azione dell'ioduro di metile si sia fatta svolgere a temperatura bassa (in presenza di etere anidro) tuttavia si formano sempre dei prodotti basici.

Ora siccome questi prodotti erano stati ottenuti finora solo in piccola quantità, pur operando in tubi chiusi, nell'impiego del pirrolo in presenza di potassa; e riscaldando per molto tempo quando si voglia usare, per un miglior rendimento, il sale sodico dell'acido α.carbopirrolico, è da prevedere che anche sotto questo punto di vista il magnesilpirrolo, di così facile preparazione, possa fornire, con poche varianti, dei rendimenti in prodotti alcaloidici, da poter fare superare più facilmente le difficoltà che tali ricerche hanno finora procurate.

(1) B. Oddo Gazz. chim. ital., 41, I, 221 e 234 (1911); id. 42, I, 361 (1912).

(2) Colacicchi e Bertoni, Rend. R. Accad. Lincei, 21, II, 518, (1912): A. H. Solvay, Journal of the Chem. Soc. London, DCV, 356 (1913).

(3) B. Oddo, Gazz. chim. ital. 41. I, 225 (1911); ibidem, 42, I, 727: II, 267 (1912).

Su questo punto quindi, nel dare più avanti alcuni dati finora ottenuti, ci riserviamo di trattare in appositi lavori.

PARTE SPERIMENTALE

Azione dell'ioduro di metile sul magnesilpirrolo.

Il magnesilpirrolo venne preparato col solito metodo di uno di noi.

S'impiegarono gr. 4 di magnesio in nastri, gr. 22 di bromuro di etile e gr. 12 di pirrolo distillato sul momento. Di etere anidro si usò circa dieci volte il volume del bromuro alcoolico.

Compiutasi la reazione, prima ancora che il prodotto si fosse raffreddato, abbiamo aggiunto, quasi tutto in una volta, gr. 28 di ioduro di metile, nel rapporto cioè di una molecola di magnesilpirrolo per una di ioduro alcoolico.

Di notevole non si ha che una piccola effervescenza, in parte dovuta a pochi trucioli di magnesio che essendo rimastri inalterati reagiscono col nuovo alogeno-alchile; contemporaneamente si ha un sensibile cambiamento di colore: il liquido contenuto nel pallone da azzurrognolo diventa verde chiaro, indi per successivo riscaldamento a b. m. di due ore, a poco a poco, assume una colorazione marrone chiaro.

Terminato il riscaldamento, si tratta con ghiaccio [1], ed il liquido acquoso-etereo a reazione ordinariamente alcalina, per un po' di magnesia che si precipita per decomposizione di poco magnesilpirrolo rimasto inalterato, viene neutralizzato con poco acido solforico diluito.

Separato lo strato etereo dall'acquoso, ed esaurito quest'ultimo con altro etere, la distillazione a vapor d'acqua dopo aver eliminato il solvente, fornisce un olio incoloro dapprima, leggermente giallognolo in seguito, che estratto con etere e distillato in apparecchio a due bolle, dà le seguenti porzioni alla pressione di 761 mm.

[1] Durante il raffreddamento sia del magnesilpirrolo da solo, che del prodotto della reazione con l'ioduro alcoolico, si è avuto occasione di notare che essi s'imbruniscono. Ciò avviene per opera dell'ossigeno atmosferico, per cui si è trovato opportuno, in tutti quei casi in cui si debba provocare un raffreddamento, di farlo avvenire in corrente o di azoto o di idrogeno. (B. Oddo).

1) Poco prodotto fino a 100°;

2) Una piccola quantità fra 120-140° di cui la maggior parte fra 129-135°;

3) La porzione principale fra 140-152° di cui la maggior parte fra 145-149° (gr. 3,5);

4) Una discreta quantità fra 158-180° con marcata fluorescenza

5) Un residuo nel pallone a distillare, denso, di aspetto pecioso, colorato in bruno, ad odore che ricorda marcatamente, quello delle basi piridiche. Con acido cloridrico dà dei densi fumi bianchi.

A) Frazione 3ª e 4ª

Trascurando la prima porzione essendo costituita, quasi essenzialmente da ioduro di metile, ritornammo a distillare singolarmente tutte le altre porzioni. Abbiamo dovuto convincerci però che il frazionamento riesce molto difficilmente, ed è necessario ripetere più di una volta le distillazioni singole, per eliminare completamente, ad una data frazione, le porzioni a p. di e. sia inferiore che superiore.

La piccola quantità di liquido ottenuta fra 120-140° (frazione 2ª) ridistillata due volte si appalesò come pirrolo (p. e. 129-133°); nel palloncino a distillare non rimasero che poche gocce a p. di e. intorno ai 140° che vennero aggiunte alla porzione terza.

Ripetendo il frazionamento, per due volte, anche per quest'ultima, potemmo separare da essa ancora un po' di prodotto al di sotto di 140°; raccogliemmo una porzione media, la principale, fra 143-147° ed il residuo a p. di e. superiore a 150°, venne riunito alla quarta porzione che fu chiusa in provetta alla lampada e conservata in luogo oscuro, per poterla trattare in seguito, ciò che abbiamo fatto pure per la frazione ultima.

Analisi del prodotto a p. di eb. 143-147°. — Sostanza impiegata gr. 0,2375: CO_2 gr. 0,6470; H_2O gr. 0,1759.

Calcolato per C_5H_7N: C 74,01; H 8,69.

Trovato %: C 73,91; H 8,41.

Il prodotto corrisponde quindi ad un metilpirrolo e se si tiene conto dei p. di eb. dei tre metilpirroli:

N-metilpirrolo: p. e. 114-115°; α-metilpirrolo: p. e. 148-150°,

β-metilpirrolo: p. e. 142-143°,

si può escludere a priori trattarsi del derivato all'azoto.

Ciò viene confermato poi dal suo comportamento, sia rispetto ad una soluzione eterea di bromuro di magnesio-etile, sia per azione diretta del potassio metallico.

Facendo cadere infatti, a poco a poco, nella prima il metilpirrolo ottenuto, diluito con un po' di etere anidro, ed in rapporti molecolari, si produce, come per il pirrolo, un vivo sviluppo di gas che brucia (etano).

Distillando l'etere rimane una sostanza oleosa densa, colorata in bruno, ed è il nuovo magnesilcomposto pirrolico che si è formato.

Se si tratta con acqua quando ancora è in soluzione nell'etere, allora non si ottiene più sviluppo alcuno di gas (cioè che dimostra che tutto il magnesiletano è stato consumato) mentre precipita della magnesia e si ripristina il metilpirrolo, che si può separare, sciogliendo prima con un acido minerale la maggior parte dell'idrato magnesiaco e poi distillando a vapor d'acqua.

In modo analogo si comporta il potassio: facendo cadere successivamente dei pezzettini di questo metallo sul metilpirrolo libero, a temperatura ordinaria, si ha poco sviluppo di idrogeno, riscaldando a b. m. invece lo sviluppo aumenta e non cessa finchè tutto il liquido non si sia trasformato in un olio denso, se la temperatura si mantiene piuttosto elevata, o in una polvere grumosa, bianco-giallastra, nel caso opposto.

Vedremo fra breve che comportamento simile rispetto ad una soluzione eterea di bromuro di magnesio etile e rispetto al potassio presenta anche la quarta porzione, ed aggiungendo a ciò che anche tutto l'insieme dei prodotti, prima del frazionamento per distillazione reagisce col potassio come ci siamo assicurati in una delle preparazioni eseguite, si può concludere che nell'azione dell'ioduro di metile sul magnesilpirrolo non si formano pirroli terziari.

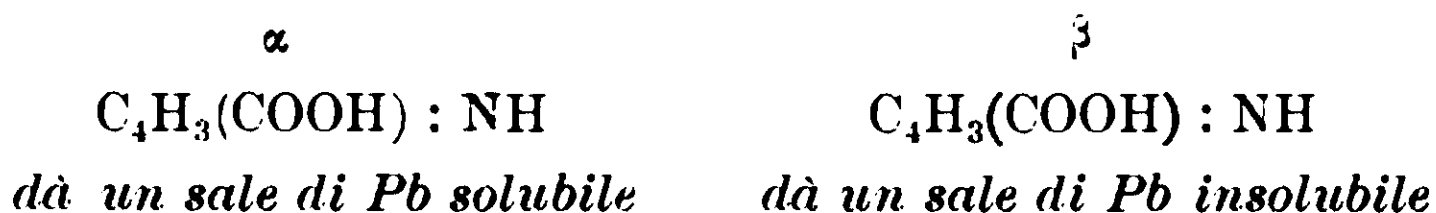
Azione della potassa fusa sul monometilpirrolo.

A decidere completamente della costituzione del monometilpirrolo ottenuto non rimaneva che fissare se fosse un derivato α- oppure β-, prodotti che hanno, come già si è visto, punti di ebollizione molto vicini.

Per questo stesso fatto si poteva pensare anche ad un miscuglio dei due.

Siamo ricorsi quindi anzitutto all'ossidazione con potassa fusa e

poi all'azione del cloruro di acetile sul magnesilderivato corrispondente al pirrolo metilato. Con la fusione con potassa gli omopirroli vengono trasformati in acido carbopirrolici : acido α-pirrolcarbonico o β-pirrolcarbonico, isomeri quindi fra di loro e che si possono separare mediante il sale di piombo (1):

α	β
$C_4H_3(COOH) : NH$	$C_4H_3(COOH) : NH$
dà un sale di Pb solubile	*dà un sale di Pb insolubile*

Per l'azione del cloruro di acetile si sarebbe dovuto ottenere un composto acetilico unico, ovvero due distinti più facilmente separabili dei prodotti di partenza.

A comprendere insieme meglio i due omopirroli, nel ripreparci il materiale di esperienze abbiamo avuto cura di raccogliere la porzione bollente fra **140-152°**, e fu questa frazione che si sottopose nel fatto all'ossidazione con potassa fusa, invece di quella intermedia di cui si è trattato finora a p. e. **143-147°**.

L'operazione che è molto delicata, venne ripetuta più di una volta non essendovi alcun serio dato per poterne apprezzare la fine.

Gr. 5 di prodotto venne anzitutto trasformato in derivato potassico e poi aggiunto a poco a poco e rimovendo, su circa 30 gr. di potassa caustica ad incipiente fusione e contenuta in un crogiuolo di argento.

Ottenuta la mescolanza si riscaldò fino a che non si ebbe a notare del prodotto che galleggiasse sulla massa fusa e che una piccola porzione non desse del prodotto oleoso se trattata con acqua.

Ad operazione finita si lasciò raffreddare, si sciolse in acqua, si acidificò con acido solforico molto diluito e freddo ; e dopo aver filtrato si estrasse ripetutamente con etere. Per evaporazione di quest'ultimo si ottenne un deposito giallo-bruno solubile quasi compietamente in acqua.

Srattando in seguito il soluto acquoso filtrato, prima con carbone animale per decolorarlo e poi con acetato di piombo si formò un precipitato abbondante bianco, che separammo per filtrazione.

a) *Sale di piombo insolubile* — Venne sospeso in acqua e trattato con una corrente di idrogeno solforato. Eliminato il solfuro formatosi, l'estratto etereo del liquido filtrato ci fornì un discrreto de-

(1) Ciamician, Gazz. Chim. ital., 11, 228 (1881).

posito sotto forma di piccole croste che all'aria s'imbrunirono rapidamente.

Per purificarle le abbiamo disciolte nuovamente in etere, si è filtrata la soluzione e poi si è sbattuta per qualche tempo con carbone: in questo modo, per nuova evaporazione dell'etere, il deposito si ha quasi bianco o leggermenta colorato in rosa e fonde con sviluppo di anidride carbonica a 163°. Questo punto di fusione, come pure la proprietà dell'acido ottenuto di dare un sale di piombo insolubile coincidono per l'acido β-pirrolcarbonico, che si è formato per ossidazione di un pirrolo alchilato pure in β- e che nel nostro caso è il β-omopirrolo contenuto nella porzione bollente fra 140-152°, proveniente dall'azione dell'ioduro di metile sul magnesilpirrolo.

b) *Liquido filtrato* — Lo trattammo ugualmente con idrogeno solforato per eliminare tutto il piombo e poi si estrasse ripetutamente con etere. Per evaporazione del solvente si ottenne un residuo molto più scarso del precedente.

Nel dubbio che potesse ancora trattarsi del β-acido si ritentò su una piccola porzione la precipitazione con acetato di piombo, ma non si ottenne nessun precipitato.

Allo stato grezzo fonde già al disopra dell'acido β-pirrolcarbonico e precisamente intorno a 184°, che è molto vicino a quello dell'acido α-pirrolcarbonico (192° in tubi aperti).

Come questo inoltre dà fondendo sviluppo di anidride carbonica, ed ha come caratteristica la colorazioue bruna che impartisce subito dopo la fusione, all'acido solforico del bagno, ciò che succede meno marcatamente con l'acido β.

Da questa esperienza risulta quindi che nell'azione dell'ioduro di metile sul magnesilpirrolo si forma prevalentemente il β-omopirrolo e solo in piccola quantità l'isomero sostituito in α-, ciò che viene confermato dalla seguente altra esperienza.

Azione del cloruro di acetile sul magnesilderivato.

La preparazione di questo magnesilderivato è del tutto identica a quella del corrispondente composto del pirrolo. S'impiegarono gr. 4 di C.metilpirrolo (p. e. 140-152°) per gr. 5,4 di bromuro di etile, gr. 1,2 di magnesio e 150 cc. di etere assoluto. Al composto ottenuto si aggiunse, a poco a poco, gr. 3,9 di cloruro di acetile diluito con eguale volume di etere anidro.

Ogni goccia di cloruro acido produce la formazione di una sostanza solida rosso-carica, che agitando si trasforma in un olio rosso-bruno.

Dopo avere riscaldato per due ore a ricadere a b. m. si trattò con ghiaccio, si resero neutre le acque formatesi e si esaurirono con etere.

Eliminato il solvente si distillò: passata qualche goccia di pirrolo, la temperatura salì subito fino a 220° e fra questa e 240° si ebbe quasi tutto il prodotto che in parte si solidificò nel tubo laterale del distillatore. Decantando prima ciò che fu possibile della parte liquida e poi filtrando per succhiamento, si riuscì a separare il prodotto solido che era bianco e a p. di fus. 85-86°. Ponderalmente la porzione solida era poco più del terzo di tutto il distillato.

a) *Porzione solida.* Il p. di fus. di 85-86° coincideva esattamente al prodotto che si ottiene per azione dell'anidride acetica sulla frazione bollente fra 140-153° dell'olio animale (1), che si dimostrò poi mediante il derivato cinnamilico essere il composto acetilico dell'α-omopirrolo (2). Ciò ci conduceva a dovere ammettere che anche nel nostro caso la porzione bollente fra 140-152° ottenuta dall'azione dell'ioduro di metile sul magnesilpirrolo contenesse maggiori quantità di α-omopirrolo ciò che non era risultato dalla fusione con potassa. Ci sorse quindi il dubbio che la frazione da noi usata avesse contenuto del pirrolo (così difficile d'altra parte ad eliminarlo) e quindi che il prodotto solido fosse costituito in massima parte da α-acetilpirrolo, formatosi con processo analogo (3), essendo il suo p. di fus. come quello d'eboll. molto vicini a quelli da noi ora ottenuti e corrispondenti per l'acetilderivato dell'α-omopirrolo:

α.acetilpirrolo: $C_4H_3(CO.CH_3):NH$; *p. di fu. 89-90 ; p. e. 220.*

Derivato C-acetilico dell'α-omopirrolo: $C_4H_2(CO.CH_3)(CH_3):NH$.
p. di fus. 85-86° ;
p. e. 220-240°

Questa supposizione ci venne confermata dalla preparazione del fenilidrazone che venne eseguita su gr. 1,5 di prodotto in soluzione alcoolica e con acetato di fenilidrazina disciolto in acqua: si è for-

(1) Weidel e Ciamician, Berichte XIII, 78 (1880): Ciamician e Silber' Gazzetta 16, 352 (1886).
(2) Dennstedt e Lehne, Berichte XXII, 1918 (1889).
(3) B. Oddo, Gazzetta, 40. II. 353 (1910).

mata una sostanza colorata in rosso, che cristallizzata da acqua ed alcool, in presenza di carbone, diventa bianca ed a p. di fus. 146° che è quello del fenilidrazone dell'α-acetilpirrolo come ci ha mostrato la seguente analisi di azoto:

Sostanza impiegata gr. 0,1445: N cc. 26,72 a 20° e 758 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{12}H_{13}N$: N 21,10
Trovato: N 21,09

Concentrando le acque alcooliche della cristallizzazione si separano degli aghetti con un p. di fus. di 138°, che rimase costante ricristallizzandoli da acqua e alcool. Lo scarso prodotto non ci permise di poterli analizzare, ma la prova di fusione della miscela delle due sostanze ci fornì qualche grado di abbassamento, per cui rimane probabile che il nuovo composto fosse il fenilidrazone del derivato acetilico dell'α-omopirrolo, confermando così la piccola quantità di pirrolo metilato in α, riscontrato come si è detto nella fusione con potassa.

b) *Parte liquida* — Questa porzione che era circa due terzi del distillato diventa spessa in un miscuglio di ghiaccio e sale e fonde già alla temperatura della mano.

Ridistillata in piccolo Erlenmeyer passa intorno a 232°.

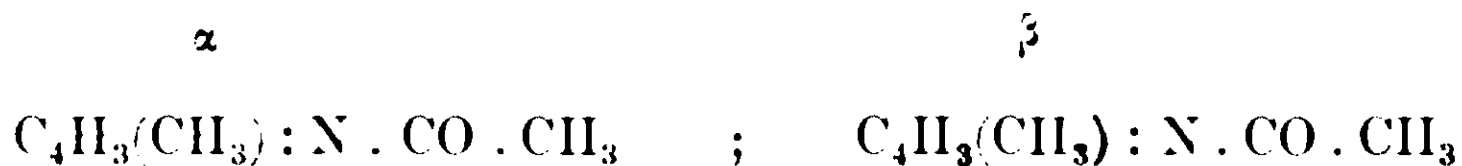
Sostanza impiegata gr. 0,1224 : CO_2 gr. 0.3050; H_2O gr. 0,0834.

Calcolato per C_7H_9ON: C 68,28; H 7,32
Trovato: C 67,95; H 7,57.

La formola C_7H_9ON corrisponde per un derivato acetilico di un metilpirrolo di cui sono possibili quattro isomeri sia per un α- che per un β-metilpirrolo.

Per ciascuno di essi un isomero comprende l'acetile attaccato all'azoto:

α β

$C_4H_3(CH_3) : N . CO . CH_3$; $C_4H_3(CH_3) : N . CO . CH_3$

Il nostro composto resiste però all'azione della potassa bollente; inoltre fornisce un derivato argentico, trattando la sua soluzione acquosa con nitrato di argento e una goccia di ammoniaca. In esso quindi l'acetile deve essere attaccato ad uno dei carboni del nucleo tetrolico, ed il suo p. di fus. come quello di ebollizione corrispon-

dono al C.acetilderivato del β.omopirrolo [1], ciò che ci venne confermato dalla trasformazione in derivato cinnamilico.

Gr. 0,5 di prodotto venne messo a ricadere con eguale volume di aldeide benzoica e pochi cc. di soluzione molto diluita di idrato potassico.

Coll'ebollizione durata circa mezz'ora, si formò una sostanza oleosa, densa, colorata in giallo, che si rapprese col raffreddamento. Lavata prima con acqua per togliere l'alcalinità; asciugata e cristallizzata poi dall'alcool assoluto si ebbe un deposito di pagliette gialle e a p. di fus. di 156° che è quello del β-metilpirrilcinnamilchetone:

$$C_4H_2(CO \cdot CH = CH \cdot C_6H_5)(CH_3) : NH$$

Anche questa esperienza conferma che il C-metilpirrolo che si forma nell'azione dell'ioduro di metile è costituito principalmente da β-omopirrolo, per cui l'azione degli ioduri alcoolici sul magnesilpirrolo si appalesa in modo diverso di quella dei cloruri e delle anidridi acidi che conducono, come si è ricordato, esclusivamente a prodotti sostituiti in posizione α.

Questo fatto, messo in relazione con i risultati ottenuti recentemente nel gruppo dell'indolo [2], dimostra che anche nel pirrolo, nell'ottenimento dei prodotti diversamente sostituiti oltre alla temperatura non si può trascurare la natura del radicale sostituente.

B) Frazione 4ª.

Questa frazione venne riunita assieme al liquido residuale proveniente dal frazionamento delle porzioni seconda e terza e ridistillata accuratamente. Alla pressione di 758 mm. la maggior parte passò a 168-170° ed analizzata diede numeri che corrispondono alla formola C_8H_9N.

1) Sostanza impiegata gr. 0,1456: CO_2 gr. 0,4051; H_2O gr. 0,1261.

2) Sostanza impiegata gr. 0.2320; CO_2 gr. 0,6438; H_2O gr. 0,2042.

Calcolato per C_8H_9N		Trovato °/₀ I	Trovato °/₀ II
C	75,79	75,88	75,68
H	9,47	9,62	9,77

(1) Dennstedt, l. c.

(2) B. Oddo, Gazz. 42, I, 361 (1912); ibidem 43, II, 190 (1913).

La formola C_6H_9N è quella di un dimetilpirrolo. Esso contiene tutte e due i metili al carbonio, $C_4H_2(CH_3)_2 : NH$, perchè reagisce vivacemente e anche a freddo come il termine precedente, con una soluzione eterea di bromuro di magnesioetile, con sviluppo di etano e formazione del corrispondente magnesilcomposto.

Pure il potassio ha azione su di esso: debolmente a freddo, più rapidamente a caldo con sviluppo di idrogeno. Noi avremmo voluto eseguire, come abbiamo fatto col monometilpirrolo qualche reazione che ci indicasse la posizione dei due gruppi sostituenti, ma la piccola quantità che se ne forma e la difficoltà di averlo puro ci ha distolti dal farlo, tanto più che è nostro intendimento di ottenerlo in maggiore quantità per ulteriore azione dell'ioduro metilico sul monometilpirrolmagnesiaco.

C) Frazione 5ª

ed acque madri della distillazione a vapor d'acqua.

Abbiamo ricordato che la porzione 5ª ha odore fortemente di basi piridiche. Una bacchetta intrisa di soluzione di acido cloridrico produce se avvicinata ad essa dei densi fumi bianchi. Si scioglie inoltre, in massima parte, in acido cloridrico e riprecipita per aggiunta di alcali.

Essa ha quindi proprietà basiche ed è passata assieme ai pirroli alchilati nella distillazione a vapor d'acqua, per quanto quest'ultima sia stata compiuta in ambiente neutro.

Altro prodotto basico si ottiene alcalinizzando le acque madri residuali della distillazione a vapor d'acqua. Continuando la distillazione, con ambiente alcalino, le acque che passano hanno reazione fortemente alcalina e sono colorate in giallastro. Continuando nella distillazione fino ad ottenere reazione neutra abbiamo acidificato tutte le diverse porzioni ottenute con HCl ed abbiamo messo ad evaporare a b. m.

Lo stesso si è fatto, separatamente, con la porzione quinta, cioè si è disciolta in acido cloridrico fumante, si è filtrata la soluzione e si è messo ad evaporare a b. m.

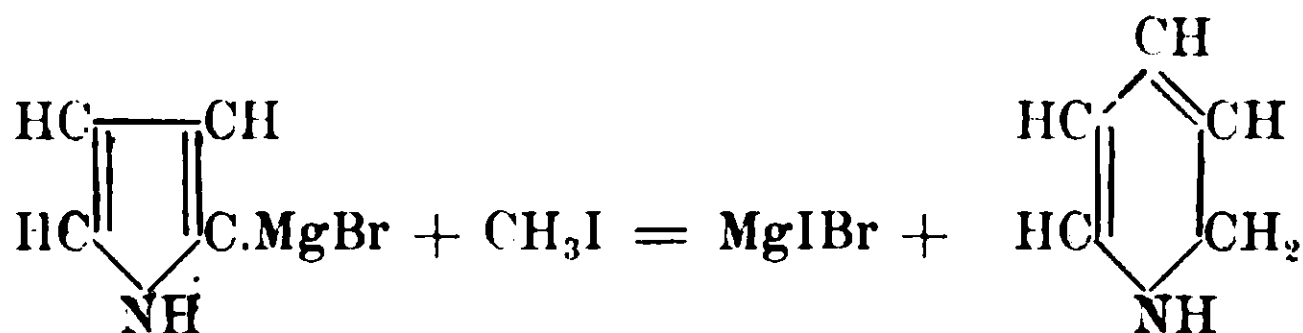
Con la concentrazione dei due soluti cloridrici si andò separando della resina proveniente con tutta probabilità da prodotti pirrolici, evidentemente più volte metilati e che vengono trattenuti dagli acidi.

Portato il tutto a secco si riprese con acqua e si filtrò: si ottennero soluzioni colorate in bruno che acidificate di nuovo vennero ancora evaporate. Ripetemmo lo stesso trattamento per altre quattro o cinque volte aggiungendo sempre del nuovo acido cloridrico e solo allora le soluzioni divennero più chiare.

Esse se concentrate forniscono dei precipitati con $PtCl_4$ e $AuCl_3$ ma si riducono facilmente. Se si trattano con polvere di carbonato potassico fino ad ottenere quasi una poltiglia e si estrae ripetutamente con etere, eliminato il solvente, rimane un residuo con tendenza a solidificare che non tarda però a diventar nero e pecioso.

Vista l'impossibilità di poter lavorare, per prodotti così delicati, con piccole quantità abbiamo creduto per ora trascurare questa parte della reazione fra ioduro di metile e magnesilpirrolo, tanto più che essa, nelle condizioni da noi descritte costituisce una reazione secondaria, ed è quindi necessario trovare prima le condizioni migliori in cui essa avviene.

Aggiungeremo solamente che detto prodotto basico piuttosto che appartenere al tipo delle pirrolenine si formi per apertura del nucleo pirrolico, fornendo una diidropiridina:

```
                                                    CH
HC———CH                                          HC/  \CH
  ||   ||                                          ||    |
HC\   /C.MgBr + CH3I = MgIBr +                   HC\   /CH2
    NH                                               NH
```

Questa base non è ancora conosciuta per quanto non manchino i tentativi per prepararla [1]. Ciò potrebbe essere spiegato dalla facilità con cui o si resinifica appena si forma, oppure si polimerizza, come avviene in quest'ultimo caso anche col composto tetraidropiridico: la piperideina.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università.

(1) Clamician e Dennstedt (Berichte (15, 1172, 1882) riducendo con idrogeno nascente la monobromopiridina ritengono come probabile che si formi un miscuglio di piridina e diidropiridina.

Azione degli alogeni sull'artemisina.

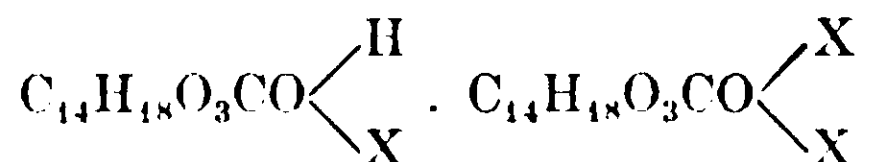
Nota di E. RIMINI e T. IONA.

Allo scopo di porre in evidenza eventuali analogie tra la santonina e l'artemisina, abbiamo studiato come questa reagisca cogli alogeni, conoscendosi nulla in proposito.

Si è così osservato che soltanto col bromo e collo iodio si comportano in modo identico, purchè si operi in determinate condizioni ed in presenza dei rispettivi idracidi.

Difatti due molecole di artemisina, unendosi con tre atomi dell'alogeno, dànno origine a prodotti nei quali due atomi alogenici si trovano allo stato attivo ed uno sotto forma di idracido. Queste sostanze sono così instabili che, per semplice contatto con acqua fredda, rigenerano l'artemisina.

Non si tratta quindi di prodotti di sostituzione nè di vera addizione, bensì di sali doppi di ossonio corrispondenti a quelli ottenuti colla santonina da Wedekind e Koch [1] e rappresentabili colla formola:

$$C_{14}H_{18}O_3CO\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown X\end{matrix} \; . \; C_{14}H_{18}O_3CO\begin{matrix}\diagup X\\ \diagdown X\end{matrix}$$

L'artemisina si comporterebbe in tal modo come sostanza satura, mentre è ben noto come non possa ritenersi tale per la instabilità alla prova di Bayer e per la facilità colla quale, come noi abbiamo dimostrato [2], addiziona idrogeno in presenza di palladio colloidale, per dare la tetraidroartemisina.

Oltre al composto di tipo ossonico, essa dà col bromo un prodotto di sostituzione: la monobromoartemisina, che si prepara in condizioni ben diverse della monobromosantonina [3].

Col cloro, l'artemisina, comportandosi in modo differente che col bromo e collo iodio, non dà prodotti di addizione di carattere ossonico. Noi abbiamo preparato due cloroderivati; è peraltro da tener presente che bastano talvolta differenze non sempre apprezzabili nelle condizioni d'esperienza per ottenere un prodotto piuttostochè un altro od anche miscele difficilmente purificabili.

(1) Berichte d. deut. Chem. Ges. *38* (1905) 429.
(2) Rendiconti Soc. Chim. it. Serie II, Voi. V, Fasc. III e Chemisches Zeutralblatt 1913, I. 1773.
(3) Berichte d. deut. Chem. Ges. *41* (1908) 359-366.

Bibromuro-bromidrato d'artemisina. — Alla soluzione di gr. 2 di artemisina in 10 cc. di acido acetico glaciale, si aggiungono gr. 1,2 dello stesso acido saturo di HBr e gr. 0,6 di bromo sciolti in 3 cc. di acido acetico. Dopo pochi minuti si filtra rapidamente, si lava con acido acetico glaciale, si secca nel vuoto su cloruro di calcio e idrato di potassio.

Tardando a filtrare. la sostanza che si è depositata si ridiscioglie, nè è più possibile ricavarla. Siccome la sostanza è instabile, assai più del corrispondente derivato della santonina, e perde bromo assumendo un colore più chiaro, è necessario analizzarla non oltre 4 ore dalla precipitazione.

Si presenta sotto forma di minutissimi cristalli rossi splendenti che a 94° si decompongono con vivo sviluppo di gas. È assai solubile in alcool, quasi insolubile in etere, in benzolo e in acqua colla quale perde bromo per dare una sostanza che, dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool e dal benzolo, si mostra identica all'artemisina. Questa si riottiene più rapidamente allo stato puro, sciogliendo il prodotto bromurato in potassa caustica diluita ed acidificando poscia con acido solforico pure diluito.

Oltre al bromo totale, si dosò quello attivo sciogliendo la sostanza nella quantità strettamente necessaria di alcool, aggiungendo eccesso di acqua e di ioduro di potassio al 10 % e titolando, coll'iposolfito, lo iodio posto in libertà. Di seguito poi, in questa stessa soluzione, si dosò il bromo contenuto sotto forma di HBr, determinandone l'acidità a freddo con KOH $^{N}/_{10}$ (indicatore arancio di metile).

1. Sostanza = gr. 0,3780, CO_2 gr. 0,6446, H_2O = gr. 0,1684.

2. Sostanza = gr. 0,4110, AgBr = gr. 0,3020.

3. Gr. 0,5010 di sostanza posero in libertà dal ioduro gr. 0,1648 di iodio.

4. La soluzione proveniente dal trattamento 3 fu neutralizzata da cc. 6,6 di NaOH $^{N}/_{10}$.

Calcolato per $C_{30}H_{37}O_8Br_3$		Trovato
C	47,05	46,51
H	4,84	4,95
Br totale	31,37	31,26
Br attivo	20,91	20,72
Br. come HBr	10,45	10,59

Tanto questo composto, che altri di cui tratteremo, bruciano difficilmente, anche in canna chiusa e mescolati intimamente con molto cromato di piombo in polvere. Ciò può dar ragione delle deficienze nella percentuale dei carbonio trovata rispetto alla calcolata.

Monobromoartemisina — Nella soluzione di un gr. di artemisina in 5 cc. di acido acetico glaciale e di gr. 0,6 acido acetico saturo di HBr, si fanno cadere gr. 0,3 di bromo sciolti in 10 cc. di acido acetieo glaciale.

Si separano prima cristallini rossastri del bibromuro bromidrato sopra descritto che in seguito si ridisciolgono. Versando dopo 3 ore in eccesso di acqua precipita una sostanza fioccosa gialla che viene lavata con acqua fino a reazione neutra. È insolubile in acqua, assai solubile in alcool, a circa 70° arrossa e a 95° si decompone eou vivo sviluppo di gas. A differenza dei bibromuro bromidrato è stabile.

1. Sostanza = gr. 0,3434, AgBr = gr. 0,1900.

2. Sostanza = gr. 0,3100, H_2O = gr. 0.1450, CO_2 = gr. 0,6015.

Calcolato per $C_{15}H_{17}O_4Br$		Trovato
Br	23,46	23.52
C	52,78	52.90
H	5,00	5,20

Biioduro-iodidrato di artemisina — Versando nella soluzione di gr. 2.5 d'artemisina in 20 cc. di acido acetico glaciale 10 cc. dello stesso acido contenente gr. 2,70 di HJ (d. = 1,93) e gr. 1,5 di iodio, si vanno depositando lentamente, ma con buon rendimento, cristallini bruni che non si ridisciolgono per un contatto di parecchie ore coll'acqua madre. Si filtra, si lava con acido acetico glaciale, si lascia nel vuoto su potassa e su cloruro di calcio per 4 ore e poi si analizza.

La sostanza si fonde con decomposizione a 118°-119° e si altera all'aria e nel vuoto ma meno rapidamente del corrispondente composto bromurato. È solubile in alcool, ed a contatto dell'acqua, analogamente a quanto avviene pel bibromuro bromidrato, rigenera artemisina.

1. Sostanza = gr. 0,3138, CO_2 = gr. 0,4506, H_2O = gr. 0,1186.

2. Sostanza = gr. 0,3265, AgJ = gr. 0,2536.

3. Sostanza = gr. 0,2669, Jodio = gr. 0.0753.

4. La soluzione proveniente dal trattamento 3 venne neutralizzata a freddo da cc. 3,00 di soluzione $^{N}/_{10}$ di NaOH.

Calcolato per $C_{30}H_{37}O_8J_3$		Trovato
C	39,73	39,26
H	4,08	4,19
J totale	42,05	41,96
J attivo	28,03	28,30
J come HJ	14,02	14,31

Cloroartemisine — Se, dopo aver fatto gorgogliare per due ore e mezza a 15° del cloro secco attraverso 300 cc. di cloroformio contenenti 3 gr. d'artemisina, si evapora il solvente e si cristallizza il residuo ripetutamente dall'alcool, si hanno in scarsa quantità aghetti candidi solubili in alcool, benzolo ed etere, quasi insolubili in acqua e ligroina, che a 212° si decompongono con vivo sviluppo di gas.

Gr. 0,1936 di sostanza diedero gr. 0,2380 di AgCl corrispondente ad un contenuto in cloro del 30,37 %.

Ripetuti tentativi per ripreparare questa sostanza, pur cercando di metterci nelle condizioni sovraccennate, ebbero esito negativo. Ciò dipende dal fatto che, come abbiamo premesso, la clorurazione deil'artemisina è così delicata che bastano piccole variazioni nella tecnica anche non apprezzabili, perchè si formino prodotti differenti o miscele difficilmente purificabili. Il trovato in cloro starebbe in accordo colla formola $C_{15}H_{15}O_3Cl_3$ per la quale si calcola una percentuale di 30,47. La formazione di tale sostanza si spiegherebbe ammettendo che il cloro abbia parzialmente sostituito non solo l'idrogeno bensì anche l'ossigeno dell'artemisina, analogamente a quanto avviene pel composto $C_{15}H_{16}Cl_2O$ ottenuto da Klein dalla santonina. Se invece si opera a 20° mantenendo agitata la miscela e soltanto fino a soluzione perfettamente limpida, per eliminazione del solvente, rimane una massa di aspetto vetroso, dalla quale per trattamento con ligroina si ricava una polvere che, cristallizzata dall'alcool e dal benzolo, si decompone con vivo sviluppo gassoso a 133°.

All'analisi si hanno numeri che concordano con quelli richiesti da un composto biclorurato della formola $C_{15}H_{20}O_4Cl_2$.

1. Sostanza = gr. 0,3008, CO_2 = gr. 0,5908, H_2O = gr. 0,1678.
2. Sostanza = gr. 0,1730, AgCl = gr. 0,1488.

Calcolato per $C_{15}H_{20}O_4Cl_2$		Trovato
C	53,74	53,56
H	5,97	6,20
Cl	21,19	21,26

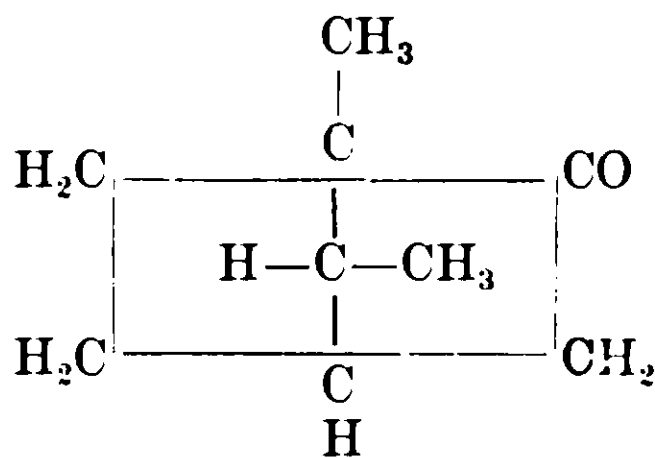
Pavia — Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica della R. Università.

Nuove ricerche sul Santenone
Nota I di ENRICO RIMINI

In un pregevole studio [1] sull'essenza del legno di sandalo delle indie orientali, i chimici della Casa Schimmel e C. hanno dimostrato che il chetone che in essa si trova insieme al santenone, già isolato dal Müller [2] è identico ai santenone, preparato da Aschan [3] dalsantene, ed alla π norcanfora ricavata dal Semmler [4] dall'acido teresentalico.

In considerazione appunto delle sue relazioni col santene, coll'acido teresentalico, col santalolo e di conseguenza coll'essenza di legno di sandalo, molto opportunamente a questo chetone hanno conservato il nome di *santenone.*

L'importanza che esso ha assunto sia dal lato chimico che fisiologico per essere stato riscontrato in natura, come pure la sua identità colla π norcanfora alla quale, secondo Semmler, molto probabilmente spetterebbe la formola di costituzione:

$$\begin{array}{ccccc} & & CH_3 & & \\ & & | & & \\ H_2C & — & C & — & CO \\ | & & | & & | \\ | & H— & C & —CH_3 & | \\ | & & | & & | \\ H_2C & — & C & — & CH_2 \\ & & H & & \end{array}$$

mi hanno indotto a sottoporre il santenone ad una serie di ricerche iniziando lo studio dall'azione dell'acido nitroso sulla santenonossima in confronto a quello dell'ossima della canfora della quale sarebbe un omologo inferiore.

Come a suo tempo fu reso noto dalle ricerche di Angeli e mie [5] la canforossima e la fenconossima reagiscono coll'acido nitroso per dare dei pernitroso composti della formola $C_{10}H_{16}N_2O_2$ che si trasformano per azione dell'acido solforico concentrato nello stesso chetone non saturo $C_{10}H_{16}O$ che denominammo isocanfora e che poscia in base ai prodotti di riduzione e di ossidazione credemmo di identificare col Δ (6) metil (1) isopropil (5) cicloexenone (2) della formola:

(1) Bulletin Semestriel de la Maison Schimmel e C., ottobre 1910, pagina 117 e segg.

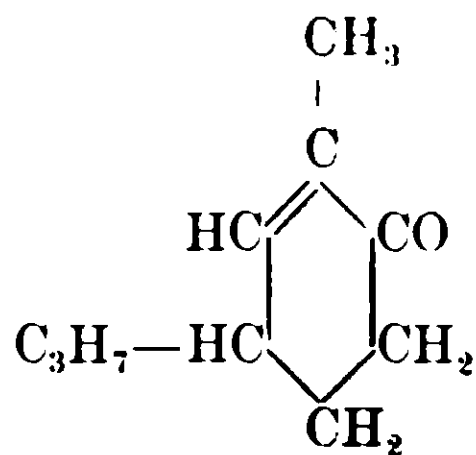
(2) Arch. der Pharm. 236, pag. 366.

(3) Beri. Ber. 40, pag. 4918.

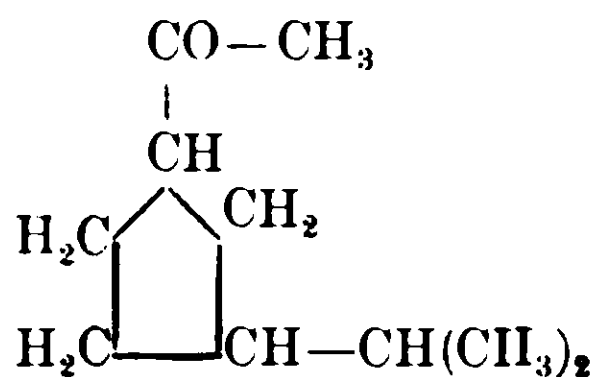
(4) Beri. Ber. 40, pag. 4465; 41, pag. 125.

(5) Gazz. chim. ital. 1896, II, p. 36; id. id., 1900, I, pag. 599.

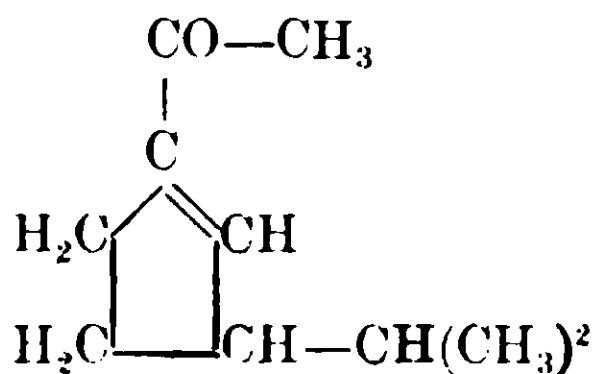
(6) Beri. Ber., 29, pag. 2819.

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
| \\
C \\
HC \diagup \quad \diagdown CO \\
C_3H_7-HC \diagdown \quad \diagup CH_2 \\
CH_2
\end{array}
$$

Il Mahla ed il Tiemann [1], renza addurre ragione alcuna, mossero dei dubbi sull'identità dei due chetoni ottenuti dalla pernitrosocanfora e dal pernitrosofencone.

Il Wallach [2] per chiarire questo dubbio ed altresì per studiare le relazioni che esistono tra le proprietà fisiche dei composti idrogenati del meta e del para cimene ripetè le nostre ricerche sulla canforossima confermando i nostri risultati sperimentali e convenendo pienamente nelle nostre deduzioni sulla costituzione dell'isocanfora. Più di recente Wallach [3] studiando per caso, come egli stesso asserisce, il diidropinolone, che stabilì essere un acetil (2) isopropil (4) ciclopentano:

$$
\begin{array}{c}
CO-CH_3 \\
| \\
CH \\
H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\
H_2C \text{———} CH-CH(CH_3)_2
\end{array}
$$

attratto dalle analogie delle proprietà fisiche di questa sostanza con quelle della diidroisocanfora, con una serie di interessanti ricerche riuscì a dimostrare l'identità di questi due prodotti.

Esclusa invece l'identità dell'isocanfora col pinolone, il Wallach ritiene che essa potrebbe essere identica col pinolone isomero:

$$
\begin{array}{c}
CO-CH_3 \\
| \\
C \\
H_2C \diagup \quad \diagdown\!\!\diagdown CH \\
H_2C \text{———} CH-CH(CH_3)^2
\end{array}
$$

[1] Berl. Ber, 29, pag. 2819.
[2] Liebig's Annalen, 379. pag. 215.
[3] Liebig's Annalen, 392, pag. 69.
[4] Berl. Ber. 41, pag. 127.

che egli ha ottenuto sinteticamente dall'isopropilpentanone. Comunque sia, pur rimanendo per ora insoluto tale quesito e più ancora il meccanismo di passaggio dalla canfora e dal fencone all'isocanfora, si può ritenere come dimostrato che questa contiene un anello pentagonale.

Ciò esposto ed ammessa per la π-norcanfora la su riportata formola di Semmler, in base alle analogie era presumibile che per azione dell'acido solforico concentrato sul pernitrososantenone per rottura del ponte, si sarebbe pervenuto con molta probabilità ad un chetone $C_9H_{14}O$, non saturo, formato da un anello pentagonale e per successiva ossidazione ad un acido etilglutarico. Come si potrà peraltro desumere dalla parte sperimentale che ora verrò esponendo, tali previsioni non si sono avverate.

Santenonossima. Si può preparare nel miglior modo secondo le prescrizioni date dal Semmler [1] per la π-norcanforossima.

A differenza di questa e dell'ossima del santenone naturale che sono liquide, per eliminazione del solvente nel caso dell'ossima del santenone sintetico si ha un residuo pastoso che col tempo in gran parte cristallizza, assai solubile negli ordinari solventi. Dall'etere di petrolio (p. eb. 30-40) dopo due sole cristallizzazioni si hanno belle lamine che si fondano a 80-81°.

Grammi 0,2136 di sostanza diedero gr. 0,5518 di CO_2 e gr. 0,195 di H_2O.

Grammi 0,2304 di sostanza diedero cc. 18,3 di azoto misurati a 18° e 766 mm. di pressione.

Calcolato per $C_9H_{15}NO$: C 70,58 ; H 9,80 ; N 9,15.
Trovato : C 70,83 ; H 10,14 ; N 9,24.

Pernitrososantenone. Non è consigliabile di far reagire il nitritico colla soluzione cloridrica della santenonossima, come si pratica per la preparazione della pernitrosocanfora e del pernitroso fencone, per la grande facilità con cui si forma un olio azzurro clururato che, dopo opportuni trattamenti, a 91 mm. di pressione distilla a 113-116°.

Grammi 0,2428 di sostanza diedero cc. 14,5 di azoto misurati a 6° e 758 mm. di pressione.

Calcolato per $C_9H_{14}NOCl$: N 7,46.
Trovato : N 7,25.

(1) Berl. Ber., 41, pag. 127.

Anche in soluzione eterea, dopo pochi giorni è completamente decolorato: tanto dal prodotto di recente preparazione quanto da quello spontaneamente decolorato, per azione della semicarbazide si ricava un semicarbazone che cristallizzato dall'alcol metilico si fonde a 224° come è richiesto dal semicarbazone del santenone.

È presumibile che nel prodotto azzurro si contenga l'aggruppamento $C<^{NO}_{Cl}$.

Conviene quindi preparare il pernitrososantenone allo stesso modo del pernitrosotannacetone [1]: si ha così un liquido di colore giallo ambra di odore gradevole e ben diverso da quello del santenone.

Per quanto si parta da ossima purissima, le analisi eseguite sopra preparazioni diverse dimostrano che si è in presenza di un miscuglio il quale d'altra parte non è purificabile per frazionamento perchè al pari di altri pernitrosoderivati liquidi, col calore si decompone violentemente con sviluppo di vapori nitrosi.

Oltre che da questo comportamento, la presenza del pernitrosocomposto nel miscuglio è facilmente dimostrabile perchè:

a) previa ebollizione con potassa il vapor d'acqua trasporta il santenone riconoscibile al punto di ebollizzione e di fusione;

b) trattato in soluzione alcoolica con idrossilammina oppure con semicarbazide svolge protossido d'azoto e si formano rispettivamente l'ossima che purificata dall'etere petrolico si fonde a 80-81° ed il semicarbazone che cristallizzato dall'alcool metilico si fonde con decomposizione a 224°.

Grammi 0,2383 di semicarbazone diedero cc. 31 di azoto idrazinico misurati a 18° e 753 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{10}H_{17}N_3O$:	N-idrazinico	14,35.
Trovato:	»	14,58.

Poichè la reazione tra pernitrosocomposti e la semicarbazide si può ritenere pressochè quantitativa, il rendimento del semicarbazone del santenone allo stato grezzo permette di calcolare nel miscuglio la presenza di circa il 30 % di pernitrososantenone.

Isosantenone. Seguendo le norme colle quali dalla pernitrosocanfora e dal pernitrosofencone si perviene all'isocanfora, dal miscuglio su menzionato si ricava un olio leggermente colorato in giallo. Rea-

(1) Gazz. chim. ital., 1900, parte I. pag. 602.

gisce colla semicarbazide per dare un miscuglio di due semicarbazoni che si possono separare tra di loro per crirtallizzazione frazionata dall'alcool metilico ottenendosi un semicarbazone meno solubile che ricristallizzato dall'alcool etilico si fonde con decomposizione a 224° e per idrolisi dà un prodotto che distillato in corrente di vapore solidifica lungo le pareti del refrigerante e si fonde a 52°. Trattasi quindi del semicarbazone del santenone.

Grammi 0,2216 di sostanza diedero cc. 28,8 di azoto idrazinico misurati a 21° e 758 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{10}H_{17}N_3O$: N-idrazinico 14,35.

Trovato: » 14,37.

L'altro semicarbazone, meno facile del precedente ad aversi puro, cristallizza dall'alcool metilico in aghetti che si fondono a 172-175° ed all'analisi risulta spettare ad esso pure la formola $C_{10}H_{17}N_3O$.

Grammi 0,227 di sostanza diedero cc. 29 di azoto idrazinico misurati a 18° e 762 mm. di pressione.

Calcolato: N-idrazinico 14,35.

Trovato: « 14,47.

Decomponendo questo semicarbazone con acido solforico diluito o con anidride ftalica e distillando in corrente di vapore d'acqua si ottiene un olio pressochè dall'odore di menta che, estratto con etere e seccato su cloruro di calcio, a 26 mm. di pressione bolle a 89°-91° ed a pressione ordinaria da 180° a 186°: durante l'ebullizione, se prolungata. ingiallisce e lascia un residuo colorato in bruno.

Le analisi eseguite sul prodotto distillato nel vuoto (I) ed a pressione ordinaria (II) diedero numeri i quali concordano con quelli richiesti dalla formola $C_9H_{14}O$.

I. Grammi 0,2086 di sostanza diedero gr. 0,5964 di CO_2 e gr. 0,1972 di H_2O.

II. Grammi 0,1746 di sostanza diedero gr. 0,5036 di CO_2 e gr. 0,1612 di H_2O.

Calcolato	Trovato I	Trovato II
C = 78,26	77,97	78,66
H = 10,14	10,50	10,25

Il pernitrosantenone quindi decomponendosi coll'acido solforico concentrato, analogamente alla pernitrosocanfora ed al pernitrosofen-

cone, dà origine ad un miscuglio di chetone primitivo e di un chetone isomero che provvisoriamente indicherò col nome di *isosantenone.*

Oltre che sul santenone sintetico le esperienze su riferite vennero eseguite sul santenone naturale che, per mezzo del suo semicarbazone, mi fu dato di isolare da una frazione di essenza di sandalo delle indie orientali che possedeva le seguenti cratteristiche:

Peso specifico a 15° = 0,9491.

P. eb. 83°-89° (14 mm.) — 185°-200° (760 mm.)

pervenendo allo stesso *isosantenone* il cui *semicarbazone* si fuse a 173°-175°.

Tanto la frazione dell'isosantenone distillata nel vuoto quanto quella a pressione ordinaria, decolorano prontamente il permanganato per cui ritenni [1] cbe si trattassse di un prodotto al pari dell'isocanfora, non saturo.

In seguito ricerche ulteriori dirette a chiarirne la costituzione mi hanno dimostrato che la instabilità al permanganato era dovuta a tracce di impurezze dotate di forte potere riducente.

E però per liberare completamente l'isosantenone da queste impurezze è necessario trattarlo, raffreddando con ghiaccio, con permanganato potassico al 2 $^0/_0$ sino a persistenza di colore. Dall'olio distillato in corrente di vapore si ricava un semicarbazone che dopo una cristallizzazione dall'alcool metilico si fonde esattamente a 175°, ed il chetone che si ottiene per idrolisi distilla, senza alterarsi, a pressione ordinaria a 185°-186°.

Grammi 0,1734 di sostanza diedero gr. 0,4962 di CO_2 e gr. 0,1604 di H_2O

Calcolato per $C_9H_{14}O$: C 78,26; H 10,14.

Trovato: C 78,04; H 10,27.

L'isosantenone così purificato, al pari della maggior parte dei chetoni saturi, è perfettamente incoloro e si mantiene tale anche dopi parecchi mesi.

A 21° ha un peso specifico = 0,953 ed un indice di rifrazione = 1,457.

[1] Rendiconti della Società chimica italiana, Serie II, Voi. IV, Fascicolo I, pag. 2.

Isosantenonossima — Si fa bollire a ricadere per due ore circa il chetone con leggero eccesso di idrossilamina in soluzione alcoolica alcalina per soda, si elimina l'alcool si diluisce con acqua e si neutralizza con acido acetico.

Si separa un olio sciropposo che 28 mm. di pressione distilla tra 155° e 164°.

Grammi 0,2528 dalla frazione 158°-162° diedero cc. 20,9 di azoto misurati a 18° e 752 mm. di pressione.

Calcolato per $C_9H_{15}NO$: N = 9,15.

Trovato : N = 9,43.

Dall'ossima per ebollizione con acido solforico diluito si ripristina facilmente l'isosantenone, a differenza della santononossima la quale, come è noto, per identico trattamento dà origine al corrispondente nitrile.

Bibromoisosantenone = L'isosantenone decolora l'acqua di bromo e se si fanno reagire in soluzione acetica una molecole del prodotto con quattro atomi di bromo e dopo alcune ore si toglie con bisolfato l'eccesso di bromo e si versa acqua si separa una sostanza solida assai solubile negli ordinari solventi e che purificata dall'etere di petrolio (p. eb. 30°-40°) cristallizza in lunghe lamine che si fondono a 47°-48°. Ha odore irritante ed eccita la lacrimazione.

Grammi 0,3842 di sostanza diedero gr. 0,5086 di CO_2 e gr. 0,1545 di H_2O.

Grammi 0,4125. di sostanza diedero gr. 0,5250 di AgBr.

Calcolato per $C_9H_{12}OBr_2$: C = 36,48 ; H = 4,05 ; Br 54.04.

Trovato : C = 36,10 ; H = 4,46 ; Br 54,22.

Ossidazione dell'isosantenone — Allo scopo di chiarire la costituzione dell'isosantenone questo venne anzitutto ossidato in soluzione alcalina con permanganato potassico. Operando a temperatura ordinaria sino a persistenza di colore, dopo i soliti trattamenti si ricava uno sciroppo che non accenna a cristallizzare neppure dopo essere stato in essiccatore per 4-5 mesi.

Scaldato con acido acetico e biossido di piombo svolge abbondantemente anidride carbonica e con semicarbazide dà un semicarbazone che purificato dall'alcool metilico si fonde a 196° ed all'analisi dà numeri che conducono alla formula $C_{10}H_{15}N_3O_3$.

Grammi 0,154 di sostanza diedero cc. 24,2 di azoto misurati a 8° e 764 mm. di pressione.

Calcolato : N = 18,66 ; Trovato : N = 18,93.

Se invece si ossida a caldo, allorquando si acidifica il liquido concentrato a piccolo volume, si avverte odore di acido acetico e si separa una sostanza che rammollisce a 28° e dopo ripetute cristallizzazioni dall'acqua in cui è poco solubile, si fonde a 38-39°.

I. Grammi 0,1706 di sostanza diedero gr. 0,4306 di CO_2 e gr. 0,1354 di H_2O.

II. Grammi 0,193 di sostanza diedero gr. 0,484 di CO_2 e gr. 0,155 di H_2O.

Calcolato per $C_8H_{12}O_2$	Trovato I	Trovato II
C = 68,57	68,83	68,39
C = 8,57	8'81	8,92

Trattasi di un acido monobasico che dà un sale d'argento pochissimo solubile nell'acqua.

Gr. 0,3488 di sale diedero un residuo di gr. 0,1518 di argento.

Calcolato per $C_8H_{11}O_2Ag$: Ag = 43,72 ; Trovato : Ag = 43,52.

Questo acido è saturo, volatile, dall'odore intenso di acido grasso che molto ricorda quello dell'acido valerianico : dalla bibliografia non risulta che sia noto.

L'isosantenone venne altresì ossidato con ipobromito sodico preparato di recente. Per prolungata agitazione si separano gocciole oleose pesanti e per successiva distillazione in corrente di vapore insieme a poco bromoformio passa un prodotto bianco che presto solidifica ed al punto di fusione (verso 90°) risulta essere tetrabromuro di carbonio. Dalle acque alcaline per aggiunta di bisolfito ed acidificazione con acido solforico diluito si separano di nuovo gocce oleose.

Distillando in corrente di vapore il residuo dell'estratto etereo vengono dapprima trascinate gocce oleose poscia una sostanza solida. Anche la frazione liquida ridistillata in corrente di vapore col tempo solidifica. Il prodotto si fonde a 39° ed all'analisi dà numeri che concordano con quelli richiesti dalla formola $C_8H_{12}O_2$.

Grammi 0,1665 di sostanza diedero gr. 0,420 di CO_2 e gr. 0,1336 di H_2O

Calcolato : C = 68,57 , H = 8,57 ; trovato : C = 68,79 , H = 8,91.

Mescolandolo a parti uguali coll'acido ricavato ossidando a caldo con permanganato. il punto di fusione non si deprime.

Ossidazione del bibromoisosantenone. Venne effettuata con ipobromito sodico colle stesse modalità seguite per l'ossidazione dell' isosantenone ed anche in questo caso insieme ad un poco di bromoformio ed a maggior quantità di tetrabromuro di carbonio, si ebbe un prodotto solido che si fuse a 34°-35° ridistillato in corrente di vapore a 39°.

I risultati dell'analisi corrisposero a quanto si richiede per la formola $C_8H_{12}O_2$,

Gr. 0,1954 di sostanza diedero gr. 0,4904 di CO_2 e gr. 0,1566 di H_2O.

Calcolato: C = 68,57, H = 8.57; trovato: C = 68,44, H = 8,90.

Conclusioni. Dai risultati sperimentali sopra riferiti, per ora è dato desumere quanto segue:

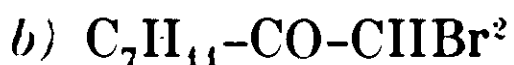
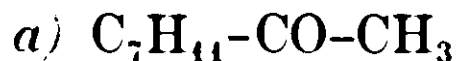
I) Per azione dell'acido solforico concentrato sul pernitrosocomposto proveniente sia dall'ossima del santenone sintetico, sia da quella del santenone naturale, si ricava, insieme a santenone, uno stesso prodotto della composizione $C_9H_{14}O$ che provvisoriamente si potrà indicare col nome di *isosantenone.*

II) L'isosantenone è un prodotto saturo, come si può dedurre oltre che dalla prova di Bayer, dal fatto che per ossidazione con ipobromito sodico o col permanganato potassico a caldo si perviene ad un acido saturo monobasico della formola C_7H_{11}-COOH.

III) Il prodotto dell'ossidazione a freddo con permanganato potassico ha il comportamento di un acido α-chetonico della costituzione C_7H_{11}-CO-COOH.

IV) La formazione di questi due acidi come pure quella di iodoformio con iodio e potassa, e di un bibromoisosantenone che ossidato con ipobromito dà lo stesso acido $C_8H_{12}O_2$, stanno ad indicare l'esistenza di un acetile nella molecola del chetone e però a questo ed al bromoderivato spettano rispettivamente gli schemi:

a) C_7H_{11}-CO-CH_3

b) C_7H_{11}-CO-$CHBr^2$

Nella formazione dell'isosantenone è avvenuto senza dubbio un profondo mutamento nell'assetto della molecola e non è inverosimile che insieme all'acetile si sia formato un anello pentagonale con persistenza del ponte.

Uno studio ulteriore dell'acido $C_8H_{12}O_2$ pormetterà, io spero, di definire la costituzione dell'isosantenone.

Prossimamente riferirò altresì intorno all'azione chimica della luce sul santenone.

Nel por termine alla presente nota compio il gradito dovere di porgere i più sentiti ringraziamenti alla Ditta Schimmel e C. di Miltitz che, con rara cortesia, mi ha provveduto ii materiale occorrente alle mie ricerche.

Pavia, Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica della R. Università.

Nuovi derivati dell'artemisina e della santonina.
Nota II di E. RIMINI e T. IONA.

In una nota preliminare ([1]) abbiamo esposte le ragioni che ci hanno indotto a tentare la riduzione della santonina e della artemisina coll'idrogeno in presenza di palladio colloidale secondo il metodo di Paal, abbiamo descritto una tetraidrosantonina ed una tetraidroartemisina, riservandoci lo studio ulteriore di questi prodotti di riduzione.

Peraltro contemporaneamente a noi Bargellini ([2]), per riduzione con idrogeno in presenza di nero di palladio, è pervenuto ad una tetraidrosantonina identica alla nostra, e posteriormente sono comparse le memorie di Wienhaus e Cottingen ([3]) di Wedekind e Beniers ([4]) di Cusmano ([5]) e di Yasuhiko Asahina ([6]) i quali tutti si occupano dei prodotti d'idrogenazione catalitica della santonina.

Si è perciò che, in continuazione alla nota preliminare, nella presente riferiamo le nostre ulteriori ricerche sull'idrogenazione dell'artemisima, nello studio ulteriore della quale speriamo di procedere indisturbati.

([1]) Rendiconti Soc. chim. it,. Seduta 16 marzo 1913: Chem. Zentralbl. 1913, I, 1773.

([2]) Rendiconti Soc. chim. it., Seduta 16 marzo 1913.

([3]) Annalen. d. chemie, 397, Heft 2: 15 aprile 1913.

([4]) Annalen d. chemie, 397, Heft 2: 15 aprile 1913.

([5]) Rendic. R. Accad. Lincei, Serie V, voi. XXII, 20 aprile e 18 maggio 1913.

([6]) Berichte d. deut. chem. Ges., 7 giugno 1913.

Dall'artemisina si ottengono due tetraidroartemisine isomere che distingueremo colle lettere α e β, conservano entrambe la funzione lattonica e chetonica, e sono destrogire a differenza dell'artemisina che è levogira. Si sciolgono per riscaldamento con alcali per dare rispettivamente i sali dei due ossiacidi α e β tetraidroartemisinico. L'acido α, più facilmente dei β, tende a ripristinare il corrispondente lattone.

Allorquando si riduce l'artemisinossima, si avverte ben presto forte sviluppo di ammoniaca ed, a reazione compiuta, si ricava dell'α-tetraidroartemisina.

La formazione di un composto tetraidrogenato ha indotto Wienhaus e Cottingen, Wedekind e Beniers, Yasuhiko Asahina [1] ad ammettere nella santonina la presenza di due doppi legami.

A noi pare che non si siano tenuti in debito conto tutti i risultati delle interessanti ricerche di Angeli e Marino [2] sui prodotti d'ossidazione dell'acido santoninico, e concordiamo col Cusmano [3] nel ritenere che, date le nostre conoscenze attuali sulla idrogenazione catalitica, sia prematuro applicarne i risultati all'indagine della struttura di una sostanza. Se con tale nuovo metodo di riduzione, in molti casi non si è avuta l'apertura di nuclei, non mancano tuttavia esempi nei quali ciò si è verificato [4], e però ci asteniamo dal trarre qualsivoglia conclusione dalla formazione della tetraidroartemisina.

α-tetraidroartemisina — Nella soluzione di 1 gr. di artemisina purissima (P.F. = 203) in 30 cc. di alcool addizionata di grammi 0,2 di palladio colloidale (preparato secondo Paal ed Amberger) sciolti in 18 cc. di acqua, si fa passare una corrente d'idrogeno a temperatura ordinaria per 24 ore, dopo di che si distilla l'alcool si lascia raffreddare e si filtra. Scacciato il solvente si ottengono, per cristallizzazione dal benzolo, toglioline candide che si fondono a 192-193. Mescolandole a parti eguali con artemisina purissima, si deprime fortemente il punto di fusione. Il nuovo prodotto, a differenza dell'artemisina, è stabile alla prova di Bayer.

Sostanza = gr. 0,1692 : CO_2 = gr. 4160 ; H_2O = gr. 0,1296.

(1) Luoghi citati.

(2) Rend. R. Acc. dei Lincei, (1907), voi. XVI. sem. I, pag. 159 e Nota II. (1907) Tip. Galileiana.

(3) Rend. R. Acc. Lincei XXII, serie V, sem. I, fasc. 10.

(4) Zelinsky, B. *44*, (1911) 2782 : *46*, (1913) 168 : Willstaetter e Heidelberger. B. *46*, (1913) 517.

Migliori risultati si ebbero dall'analisi di una seconda preparazione eseguendo la combustione in canna chiusa e mescolando intimamente il composto, che brucia non tanto facilmente, con molto ossido di rame polveroso.

Sostanza = gr. 0,1516 : CO_2 = gr. 0,3748; H_2O = gr. 0,1196.

Calcolato per $C_{15}H_{22}O_4$		Trovato	
		I	II
C	67,67	67,05	67,42
H	8,27	8,51	8,66

La determinazione del potere rotatorio specifico eseguita con una soluzione al 2,671 % in alcool al 95 ed in tubo della lunghezza di due decimetri diede una deviazione di + 2,65 alla temperatura di 23° e però $[\alpha]_D^{23^0} = + 49,60$

Quella dell'artemisina (F. = 203) eseguita nelle stesse condizioni con una soluzione al 2,637 % diede una deviazione di — 4,48 e però $[\alpha]_D^{23^0} = - 84,93$.

β-tetraidroartemisina — Dalle acque madri da cui si è separata l'α-tetraidroartemisina grezza come pure da quelle benzoliche della sua purificazione, si ricava una seconda tetraidroartemisina la quale dopo cristallizzazione frazionata dal benzolo si presenta sotto forma di cristalli candidi che si fondono a 165-167.

È solubile in alcool, assai più solubile in benzolo del suo isomero, ed è stabile alla prova di Bayer. Poichè la β-tetraidroartemisina si forma in quantità che raggiunge circa un terzo dell'α, per separarla è consigliabile di operare almeno con 10 gr. di artemisina.

Sostanza gr. 0,1525: CO_2 gr. 0,3770, H_2O gr. 0,1215.

Calcolato per $C_{15}H_{22}O_4$: C 67,67 ; H 8,27.

Trovato : C 67,42 ; H 8,85.

Una soluzione al 2,670 % diede in tubo di due decimetri una deviazione di + 3,48, e però $[\alpha]_D^{23^0} = + 65,15$.

Semicarbazone dell'α-tetraidroartemisina — L'α tetraidroartemisina in soluzione alcoolica reagisce facilmente colla semicarbazide. Dopo un'ora di ebollizione. per eliminazione dell'alcool, si ottengono cristallini bianchi poco solubili in benzolo ed acqua che si decompongono con vivo sviluppo gassoso a 245°.

Poichè Wienhaus e v. Oettingen ([1]) nella determinazione dell'azoto dei semicarbazoni del santonano col metodo di Dumas, forse per la difficoltà colla quale bruciano questi prodotti, ebbero errori che oscillano dall'1 al 2 $^0/_0$ in meno al rispetto calcolato, abbiamo preferito dosare nei nostri semicarbazoni anzichè l'azoto totale quello idrazinico, seguendo il metodo già da tempo proposto da uno di noi ([2]).

Sostanza gr. 0,2776, azoto idrazinico cc. 21, t. 17°, H 750.

Calcolato per $C_{15}H_{22}O_3$: N . NH . CO . NH_2 : N idrazinico 8,67.

Trovato : N idrazinico 8,66.

Semicarbazone della β-tetraidroartemisina — Si prepara colle stesse norme del precedente ed è costituito da cristallini splendenti poco solubili in alcool che si decompongono a 257-258° con vivo sviluppo di gas.

Sostanza gr. 0,2132, azoto idrazinico cc. 16,5, t. 23°, H 760.

Calcolato per $C_{15}H_{22}O_3$: N . NH . $CONH_2$: N idrazinico 8,67.

Trovato : N idrazinico 8,72.

Ossima dell'α-tetraidroartemisina — Si fa bollire per un'ora una soluzione idroalcoolica di gr. 3 di α-tetraidroartemisina, colle quantità calcolate di cloridrato di idrossilammina e carbonato sodico. Eliminato l'alcool, col riposo si depositano lentamente cristalli bianchi che purificati dall'alcool si decompongono a 248° con vivo svolgimento di gas.

Sostanza seccata a 100° gr. 0,2700, CO_2 gr. 0,6300, H_2O gr. 0,2000.

Calcolato per $C_{15}H_{22}O_3$: NOH : C 64,05 ; H 8,18.

Trovato : C 63,64 ; H 8,22.

Ossima della β-tetraidroartemisina — Dalla β-tetraidroartemisina si ottengono cristallini che si decompongono a 242° con vivo svolgimento di gas.

Sostanza seccata a 100° gr. 0,2685, CO_2, gr. 0,6270, H_2O gr. 0,1998.

Calcolato per $C_{15}H_{22}O_3$: NOH : C 64,05 ; H 8,18.

Trovato : C 63,68 ; H 8,27.

Idrogenazione dell'artemisinossima — A gr. 3 di artemisinossima sciolti in 90 cc. di alcool metilico, si aggiungono gr. 0,2 di palladio

([1]) Luogo citato.
([2]) Gazz. chim. ital., XXXIV, p. I, (1904) pag. 224.

colloidale in 20 cc. di acqua, e si fa gorgogliare idrogeno per 26 ore. Ben presto si avverte intenso odore ammoniacale.

Distillata la maggior parte dell'alcool, si estrae ripetutamente con etere e si cristallizza il prodotto prima dal benzolo e poi dall'alcool. Si ha così una sostaza cristallina che si fonde a 192-193°, il cui semicarbazone si altera a 245°. Mescolandola a parti uguali con α-tetraidroartemisina, non si deprime il punto di fusione. Trattasi quindi di α-tetraidroartemisina.

Acido α-tetraidroartemisinico — Dopo aver aggiunto alla soluzione di 1 gr. di α-tetraidroartemisina purissima in 40 cc. di NaOH $N/_{10}$ un piccolo eccesso di H_2SO_4 $N/_{10}$ raffreddando fortemente, si estrae tosto più volte con cloroformio. Per rapida evaporazione del solvente a temperatura ordinaria, rimane l'acido α-tetraidroartemisinico solubile in alcool, poco solubile in cloroformio, insolubile in etere e in benzolo. A circa 55° rammollisce perdendo acqua e a 118° si decompone con vivo svolgimento di gas. Si trasforma spontaneamente e rapidamente nell'α-tetraidroartemisina e però è difficile ottenerlo puro. Dà un sale di sodio che cristallizza dall'acqua in aghetti candidi.

Acido β-tetraidroarteminico — Si prepara dalla β tetraidroartemisina analogamente all'isomero α del quale è assai più stabile tanto che si può distillare la sua soluzione cloroformica senza che la elevazione della temperatura ne provochi la trasformazione nel corrispondente lattone. Cristallizza dall'alcool metilico in aghetti candidi, che, per rapido riscaldamento, si fondono con decomposizione a 218-220°. E' solubile in acqua e in alcool, poco in cloroformio, insolubile in etere.

Gr. 0,0820 di sostanza furono neutralizzati da cc. 28,7 NaOH $N/_{100}$ (indicatore fenolftaleina). Calcolato : cmc. 28,8.

Altri cc. 10 di NaOH $N/_{100}$ aggiunti alla soluzione consumarono cc. 10 di HCl $N/_{100}$.

Peso equivalente a una grammi-molecole di NaOH :

Calcolato per $C_{14}H_{23}O_3$. COOH : 284,19.

Trovato : 285,70.

Pavia, Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica della R. Università.

Influenza degli alogeni sulla fototropia negli idrazoni.

Nota di F. GRAZIANI.

Le ricerche finora compiute nel campo degli idrazoni [1], hanno messo in luce alcune relazioni che esistono fra la struttura delle idrazine e la proprietà che hanno gli idrazoni da esse derivati, di potere o no essere fototropi. E precisamente gli idrazoni che, riferiti alla fenilidrazina, hanno dei sostituenti alchilici o aromatici in posizione *orto-* rispetto all'azoto, non possono essere fototropi; mentre le sostituzioni in posizione *meta-* o *para-* permettono la fototropia. Così si è visto che non sono mai fototropi gli α-naftilidrazoni, gli o–tolilidrazoni, e gli 1,3–4 ed 1,4-5 xililidrazoni; mentre possono esserlo i β-naftilidrazoni, i meta- e para-tolilidrazoni, e gli 1,2-4 xililidrazoni.

Qualora si pensasse di applicare questa regola alle basi di Schiff, di cui alcune vennero preparate e studiate da questo punto di vista, verrebbe fatto di osservare che alcuni di questi casi noti sembrerebbero contraddirla.

Infatti A. Senior e F. G. Shepheard [2], che appunto cercarono la fototropia in alcune basi di Schiff, trovarono che la salicilidenm-cloroanilina e la saliciliden-p-cloroanilina non sono fototrope, mentre lo è la saliciliden-o-cloroanilina.

Questo disaccordo colla regola accennata per gli idrazoni, non si sa, *a priori*, se attribuirlo alla presenza dell'alogeno, o piuttosto alla assenza dell'aggruppamento-NH-. Non mi parve quindi privo d'interesse il vedere intanto l'influenza degli alogeni negli idrazoni stessi: tanto più che il dottor R. Ciusa, che ha avuto occasione di preparare il p-bromofenilidrazone della benzaldeide per ricerche di altra indole, gentilmente mi ha comunicato che questo idrazone presenta una debole fototropia.

Ho perciò preso in esame gli idrazoni derivati dalla p-bromofenilidrazina e dalle 3 clorofenilidrazine isomere. Ora l'esperienza ha dimostrato che nessuno degli o-clorofenilidrazoni preparati pre-

(1) M. Padoa e F. Graziani, Rend. Acc. Lincei, 1909, II, pagg. 269 e 558; 1910, I, pag. 489.

(2) Transactions of the Chemical Society, 1909, 95, 1943.

senta il fenomeno della fototropia: mentre tutti e 7 i m-clorofenil-idrazoni esaminati, dal più al meno sono fototropi; come pure hanno tendenza a dare idrazoni fototropi la p-bromofenilidrazina e la p-clorofenilidrazina, poichè di 16 composti esaminati, 8 presentano la fototropia in grado più o meno intenso.

Se ne può quindi certamente dedurre che la presenza di alogeni come sostituenti nella fenilidrazina, non influisce affatto in senso contrario alla regola di M. Padoa e F. Graziani: anzi questa viene ancora una volta confermata.

La causa del disaccordo che le basi di Schiff presentano colla suaccennata regola, non devesi quindi ricercare in un'influenza dell'alogeno, ma piuttosto nel fatto che tali composti non contengono quell'aggruppamento -NH-, la cui presenza ha forse un'influenza capitale sul fenomeno della fototropia negli idrazoni.

PARTE SPERIMENTALE.

Innanzi tutto ho preparato le saliciliden-cloroaniline descritte da A. Senier e F. G. Shepheard (l. c.): esse, in tutte le loro proprietà, corrispondono perfettamente ai composti ottenuti da tali Autori.

p-bromofenilidrazoni

Gli idrazoni seguenti sono stati ottenuti tutti sospendendo l'idrazina nell'acqua, sciogliendola in acido acetico, ed aggiungendo l'aldeide: agitando si separa l'idrazone solido.

1-p-bromofenilidrazone della benzaldeide

$$BrC_6H_4 . NH . N{=}CH . C_6H_5$$

E' stato preparato da H. Ott [1] partendo da benzalanilina e p-bromofenilidrazina, e da Biltz e Sieden [2] adoprando l'idrazina e benzaldeide: il P. F. sarebbe 127°,5. Questi ultimi AA. dicono che col tempo l'idrazone prende una colorazione rosea, che non sparisce al buio: e affermano perciò che il composto non è fototropo.

Quest'idrazone, che cristallizza dall'alcool in lunghi aghi appena gialli, fondenti a 129°, è assai facilmente alterabile, assumendo in un giorno o due, anche se mantenuto al buio, una distinta colorazione rosea. Se però si esperimenta sul composto appena preparato,

(1) Monatshefte f. Chemie, 26, 338.
(2) Liebig's Ann., 324, 314.

si può osservare che esso in realtà *è fototropo.* Infatti, esposto alla luce diretta del sole, in 2 o 3 minuti acquista il colore roseo: e questo scomparisce di nuovo se si riscalda a 70-75° la modificazione colorata, e il punto di fusione rimane invariato. La retrocessione del colore al buio non si può osservare, perchè interviene l'alterazione già accennata che tende anch'essa a colorare il composto.

Gr. 0,1124 di sostanza, diedero cc. 10 di N, a 18° e 756 mm.

Calcolato: N $^0/_0$ 10,19; trovato: N $^0/_0$ 10,22.

2-p-bromofenilidrazone dell'anisaldeide.

$BrC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OCH_3$

H. Ott [1] l'ha ottenuto da p-metossibenzalanilina e p-bromofenilidrazina: dall'alcool in fogliette brunicce; P. F. 146-147°. Io l'ho ottenuto pure dall'alcool in fogliette bianche, splendenti, che fondono a 150°. *Non è fototropo.*

Gr. 0,1604 di sostanza, diedero cc. 13,6 di N, a 27° e 754 mm.

Calcolato: N $^0/_0$ 9,18; trovato: N $^0/_0$ 9,27.

3-p-bromofenilidrazone dell'aldeide cinnamica.

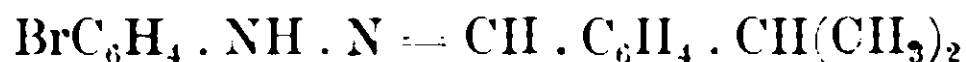
$BrC_6H_4 . NH . N = CH . CH = CH . C_6H_5$

Non mi è risultato precedentemente preparato. Dall'alcool cristallizza in aghi piatti, giallo-verdi, lucenti: P. F. 143°. *E' fototropo:* in 3 o 4 minuti al sole assume colorazione verde-bruna. Si scolora per riscaldamento a 125-130°: al buio retrocede in due o tre giorni.

Gr. 0,1550 di sostanza, diedero cc. 13,3 di N, a 26° e 752 mm.

Calcolato: N $^0/_0$ 9,30; trovato: N $^0/_0$ 9,11.

4-p-bromofenilidrazone del cuminolo.

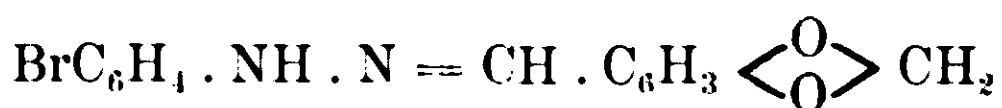
$BrC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH(CH_3)_2$

Non mi risulta prima d'ora ottenuto. Dall'alcool si ha in aghi piatti, giallognoli: P. F. 135°. *E' fototropo*: in un minuto al sole si colora in rosso. Lo scoloramento col calore avviene a 65-70°: al buio retrocede in meno di 20 ore.

Gr. 0,1554 di sostanza, diedero cc. 12,5 di N, a 26° e 760 mm.

Calcolato: N $^0/_0$ 8,80; trovato: N $^0/_0$ 8,92.

[1] Loc. cit., pag. 340.

5-p-bromofenilidrazone del piperonal.

$$BrC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_3 <^{O}_{O}> CH_2$$

Non è mai stato preparato. Dall'alcool cristallizza in foglie bianche: anche dall'acido acetico glaciale e dal benzolo cristallizza nella stessa forma. Fonde a 155°, con decomposizione. *Non è fototropo.*

Gr. **0,1566** di sostanza, diedero cc. **12,3** di N, a 24° e 754.

Calcolato: N °/₀ **8,78**; trovato: N °/₀ **8,73**.

6-*p-bromofenilidrazone dell'aldeide p-toluica.*

$$BrC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH_3$$

Cristallizza dall'alcool in fogliette giallognole. Fonde a 162° con forte decomposizione. *Non è fototropo.*

Non mi risulta noto.

Gr. **0,1506** di sostanza, diedero cc. **13,2** di N, a 24° e **754** mm.

Calcolato: N °/₀ 9,69; Trovato: N °/₀ 9,74.

7. *p-bromofenilidrazone della vanillina.*

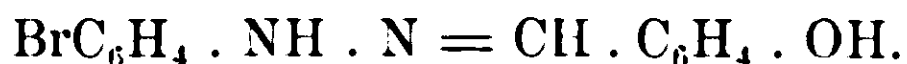
$$BrC_6H_4 . NH . N = CH.C_6H_3(OH)(OCH_3)$$

Già preparato da J. Hanus (¹) e da Biltz e Sieden (²). P. F. 145°. L'ho ottenuto dall'alcool in togliette appena gialle, fondenti a 146°. *Non è fototropo.*

Gr. 0,1016 di sostanza, diedero cc. 8,1 di N. a 25° e 755 mm.

Calcolato: N °/₀ 8,72; Trovato: N °/₀ 8,83.

8. *p-bromofenilidrazone dell'aldeide salicilica.*

$$BrC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OH.$$

Preparato da Biltz e Sieden (³) col P. F. 175°,5. Dall'alcool l'ho ottenuto in minuti aghi giallicci, leggerissimi, che anche dopo ripetute cristallizzazioni fondevano a 171-172°. E' debolmente *fototropo*: esposto alla luce diretta del sole, in 3 o 4 minuti assume una lieve colorazione aranciata: così debole però, che non si può determinare la temperatura di scoloramento. Al buio retrocede in meno di un giorno.

Gr. 0,1046 di sostanza, diedero cc. 9 di N, a 24° e 760 mm.

Calcolato: N °/₀ 9,62; Trovato: N °/₀ 9,64.

(¹) **Centralblatt, 1900, II, 692.**
(²) **Liebig's Ann., *324*, 319.**
(³) **Ibidem, 315.**

o-clorofenilidrazoni

L'o-clorofenilidrazina $ClC_6H_4 . NH . NH_2$, preparata col metodo descritto da **Willgerodt** (1), cristallizza dall'etere in lunghi aghi piatti, quasi incolori : fonde a 46-47° (2).

Il cloridrato cristallizza in lunghi aghi bianchi, che fondono a 194° con lieve decomposizione.

Gli *orto*-clorofenilidrazoni, come pure i *meta-* ed i *para-*, si ottengono tutti versando nella soluzione acquosa dei cloridrati delle idrazine le aldeidi (se queste sono solide, si adoperano in soluzione alcoolica concentrata), e aggiungendo, se occorre, un po' di acetato sodico : agitando, precipitano gli idrazoni. Si purificano tutti cristallizzandoli dall'alcool a 95°.

La maggior parte degli idrazoni che ho preparato non erano finora noti.

1. *o–clorofenilidrazone della benzaldeide.*

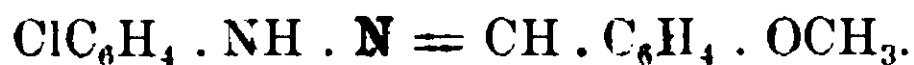
$$ClC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_5.$$

Cristallizza in minutissimi aghi bianchi, che fondono a 73°. *Non è fototropo.*.

Gr. 0,1486 di sostanza, diedero cc. 15,9 di N, a 17° e 742 mm.

Calcolato : N %, 12,15 ; Trovato : N % 12,07.

2. *o–clorofenildrazone dell'anisaldeide.*

$$ClC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OCH_3.$$

Si ottiene in polvere cristallina bianca, leggerissima. P. F. 67°. *Non è fototropo.*

Gr. 0,1300 di sostanza, diedero cc. 12,5 di N, a 18° e 741 mm.

Calcolato : N %, 10,75 ; Trovato : N % 10,78.

3. *o-clorofenilidrazone dell'aldeide cinnamica.*

$$ClC_6H_4 . NH . N = CH . CH = CH . C_6H_5.$$

Cristallizza in begli aghetti piatti o fogliette colore giallo-solfo, che fondono a 99°. *Non è fototropo.*

Gr. 0,1508 di sostanza, diedero cc. 14.9 di N, a 18° e 739 mm-

Calcolato : N %, 10,92 ; Trovato : N %, 11,04.

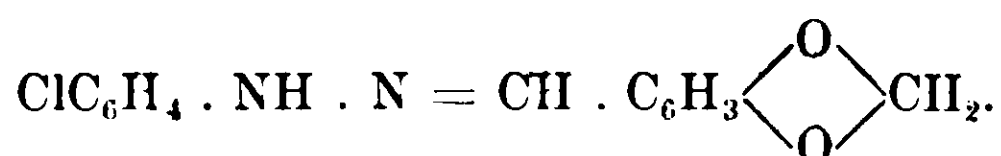
(1) Ber. d. d. chem. Gesell., *24*, 1660 (1891).
(2) G. Ponzio, Gazz. chim. ital., *29*, I, 281 (1899).

4. *o-clorofenilidrazone del cuminolo*

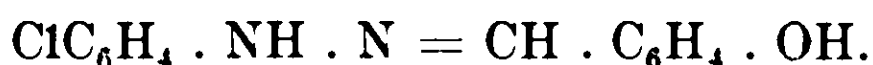
$$ClC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH(CH_3)_2.$$

Aghetti leggermente giallognoli. Fonde a 67°. *Non è fototropo.*
Gr. 0,1346 di sostanza, diedero cc. 12,4 di N. a 17° e 744 mm.
Calcolato : N % 10,28 ; Trovato : N % 10,42.

5. *o-clorofenildrazone del piperonal.*

$$ClC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2.$$

Aghetti piatti, giallognoli, che fondono a 96°. *Non è fototropo.*
Gr. 0,1452 di sostanza, diedero ce. 13,3 di N, a 17° e 743 mm.
Calcolato : N % 10,21 ; Trovato : N % 10,34.

6. *o-clorofenilidrazone dell'aldeide salicilica.*

$$ClC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OH.$$

Già preparato da Auwers ([1]). Cristallizza in fogliette gialle : P. F. 123°. *Non è fototropo.*

Gr. 0,1106 di sostanza, diedero cc. 11,4 di N, a 19° e 736 mm.
Calcolato : N % 11,36 ; Trovato : N % 11,41.

m-clorofenilidrazoni

La m-clorofenilidrazina libera è oleosa. Il cloridrato, già preparato da Willgerodt e Mühe ([2]) che ne dànno il P. F. 235-236°, l'ho ottenuto in begli aghi bianchi che a 225° incominciano a imbrunire, e a 229° fondono con forte decomposizione.

All'analisi, gr. 0,1102 di sostanza, diedero cc. 15,1 di N, a 18° e 751 mm.

Calcolato : N % 15,65 ; Trovato : N % 15,57.

1. *m-clorofenilidrazone della benzaldeide.*

$$ClC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_5.$$

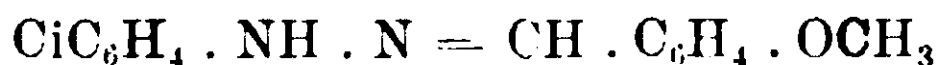
Già preparato da Hewitt ([3]). Cristallizza in aghi bianchi, che fondono a 133°. Al sole, in 4-5 minuti, assume una leggera colorazione rosa, appena percettibile, sì che non è possibile determinare un punto di scoloramento al calore. Al buio retrocede in un paio di giorni.

([1]) Liebig's Ann., *365*, 323.
([2]) Journ. f. prakt. Chem, (2) *44*, 451.
([3]) Journ. of the chem. Soc. of London, *63*, 871.

Gr. 0,1246 di sostanza, diedero cc. 13,3 di N, a 15° e 742 mm.

Calcolato : N °/₀ 12,15 ; trovato : N °/₀ 12,14.

2-m-clorofenilidrazone dell'anisaldeide.

$$CiC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OCH_3$$

Begli aghi piatti, bianchi. P. F. 135°. Al sole in 2-3 minuti assume colorazione rossa: per riscaldamento di questa modificazione a 100-105°, il colore ritorna al primitivo. Al buio retrocede in un giorno.

Gr. 0,1150 di sostanza, diedero cc. 10,9 di N, a 15° e 745 mm.

Calcolato : N °/₀ 10,75 ; trovato · N °/₀ 10,82.

3-m-clorofenilidrazone dell'aldeide cinnamica.

$$ClC_6H_4 . NH . N = CH . CH = CH . C_6H_5$$

Si ottiene in polvere cristallina gialla. In 2 o 3 minuti, al sole, passa al colore cioccolato: questa colorazione retrocede per riscaldamento a 80-85° ; al buio in 3 giorni. Fonde a 120°.

Calcolato : N °/₀ 10,92 ; trovato : N °/₀ 11,08.

4-m-clorofenilidrazone del cuminolo.

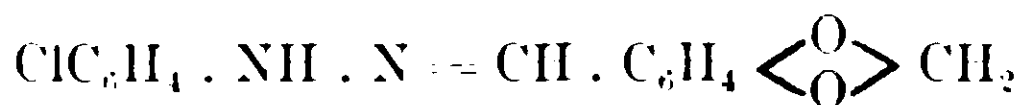
$$ClC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH(CH_3)_2$$

Cristallizza in aghi piatti, bianchi. Fonde nettamente a 131°. *E' assai fototropo*: in 2-3 minuti, al sole, assume un'intensa colorazione rossa, che al buio retrocede in un paio di giorni. Per riscaldamento si scolora a 95-100°.

Gr. 0,1476 di sostanza, diedero cc. 13,5 di N, a 17° a 742 mm.

Calcolato : N °/₀ 10,28 ; trovato : N °/₀ 10,31.

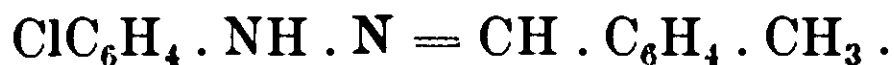
5-m-clorofenilidrazone del piperonal.

$$ClC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 <^{O}_{O}> CH_2$$

Si ottiene in minutissimi aghi bianchi. *E' fortemente fototropo*: in meno di un minuto, al sole, il colore passa al rosso intensissimo: riscaldato intorno ai 70° si scolora: la colorazione retrocede al buio in un giorno. Fonde a 95°.

Gr. 0,1346 di sostanza diedero cc. 12,1 di N, a 15° e 745 mm.

Calcolato : N °/₀ 10,21 ; Trovato : N °/₀ 10,26.

6. *m-clorofenilidrazone dell'aldeide p.toluica.*

$ClC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH_3$.

Polvere cristallina bianca. Al sole in 4-5 minuti assume colorazione rosa, che retrocede per riscaldamento a 80°-85°, o mantenuto al buio 2 o 3 giorni. Fonde a 112°.

Gr. 0,1148 di sostanza, diedero cc. 11,5 di N, a 15° e 743 mm.
Calcolato: N % 11,46; Trovato: N % 11,41.

7. *m-clorofenilidrazone dell'aldeide salicilica.*

$ClC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OH$.

Già preparato da Auwers (¹) che ne dà il P. F. 163°-164°: non accenna alia fototropia del composto. Cristallizza in aghetti giallognoli. Al sole presenta un lievissimo aumento nella colorazione: non se ne può fare il punto di scoloramento. P. F. 165°.

Gr. 0,1198 di sostanza, diedero cc. 12,0 di N, a 15° e 744 mm.
Calcolato: N % 11,36; Trovato: N % 11,42.

p-clorofenilidrazoni.

La p-clorofenilidrazina, già descritta da diversi Autori, l'ho ottenuta cristallizzata dall'etere in lunghi aghi bianchi sottilissimi, che fondano a 90° (²).

Il cloridrato, che cristallizza dall'alcool pure in finissimi aghi bianchi, fonde a 225°-230°, con forte decomposizione.

1. *p-clorofenilidrazone della benzaldeide.*

$ClC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_5$.

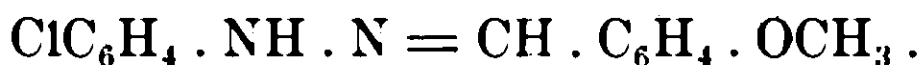
È già stato preparato da Hewitt (³), col P. F. 127°.

Cristallizza dall'alcool in aghetti bianchi, che fondono a 132°. Al sole in 3-4 minuti la colorazione passa al rosa: retrocede al buio in un giorno, e prontamente se riscaldato a 65°-70°.

Gr. 0,1092 di sostanza, diedero cc. 11,8 di N, a 17° e 746 mm.
Calcolato: N % 12,15; Trovato: N % 12,25.

(¹) Liebg's Ann. *365*, 324.
(²) Elsinghorst, Liebig's Ann., *248*, 94, lo descrive oleoso; Willgerodt u. Böhm, Journ. f. prakt. Chem. [2] *43*, 482, dànno il P. F. 83°; Hewitt, Journ. of the chem. Soc. *63*, 872, dà il P. F. 90°; Bamberger, Ber. d. d. chem. Gesell., *30*, 218, dà il P. F. 88°; Voswinkel, Ber. d. d. chem. Gesell., *34*, 2351, dà il P. F. 88°.
(³) Journ. of the chem. Soc. of London, *63*, 873.

2. *p-clorofenilidrazone dell'anisaldeide.*

$$ClC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OCH_3 .$$

L'ho ottenuto cristallizzato in fogliette finissime, bianche. Fonde a 150°. *Non è fototropo.*

Gr. 0,1722 di sostanza, diedero cc. 16,6 di N, a 18° e 740 mm.

Calcolato: N °/₀ 10,75; Trovato: N °/₀ 10,79.

3. *p-clorofenilidrazone dell'aldeide cinnamica.*

$$ClC_6H_4 . NH . N = CH . CH = CH . C_6H_5$$

Aghetti giallo-verdi. Al sole in un paio di minuti, assume colorazione verde-bruna, che retrocede per riscaldamento a 90°-95, e al buio in due giorni. Fonde a 136°.

Gr. 0,1214 di sostanza, diedero cc. 11,8 di N, a 18 e 746 mm.

Calcolato: N °/₀ 10,92; Trovato: N °/₀ 10,97.

4. *p-clorofenilidrazone del cuminolo.*

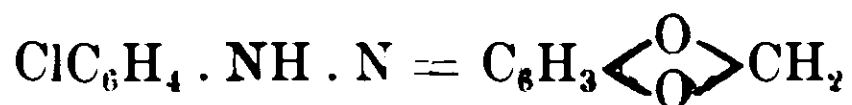
$$ClC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH(CH_3)_2$$

Lunghi aghi piatti, leggermente giallognoli. *E' assai fototropo:* in appena un minuto al sole assume un bel colore rosso, che retrocede al buio in un giorno, e si scolora prontamente se riscaldato a circa 90°. Fonde a 131°.

Gr. 0,1224 di sostanza, diedero cc. 11,2 di N, a 18° e 745 mm.

Calcolato: N °/₀ 10,28; Trovato: N °/₀ 10,31.

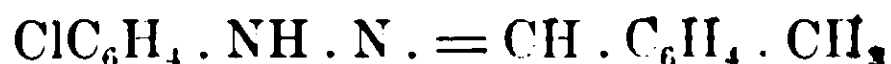
5. *p-clorofenilidrazone del piperonal.*

$$ClC_6H_4 . NH . N = C_8H_3{<}{}^{O}_{O}{>}CH_2$$

Cristallizza in fogliette appena giallognole. P. F. 143°. *Non è fototropo.*

Gr. 0,1590 di sostanza, diedero cc. 14,4 di N, a 17° e 739 mm.

Calcolato: N °/₀ 10,21; Trovato: N °/₀ 10,17.

6. *p-clorofenilidrazone dell'aldeide p-toluica*

$$ClC_6H_4 . NH . N . = CH . C_6H_4 . CH_3$$

Aghi piatti leggermente gialli. Esposto alla luce diretta del sole per qualche minuto, presenta un leggero aumento nell'intensità della colorazione, con tendenza al rosa: ma non ne ho potuto determinare il punto di scoloramento per azione del calore.

Gr. 0,1454 di sostanza, diedero cc. 14,8 di N, a 19° e 743 mm.

Calcolato: N % 11,46; Trovato: N % 11,38.

7. *p-clorofenilidrazone della vanillina.*

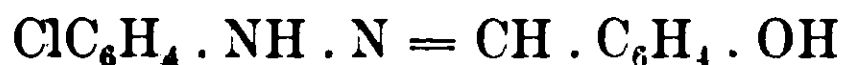
$ClC_6H_4 . NH . N . = CH . C_6H_3(OH)(OCH_3)$

Cristallizza in aghetti piatti, giallognoli, che fondono a 135°. *Non è fototropo.*

Gr. 0,1104 di sostanza, diedero cc. 10,4 di N, a 20° e 729 mm.

Calcolato: N % 10,13; Trovato: N % 10,28.

8. *p-clorofenilidrazone dell'aldeide salicilica.*

$ClC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OH$

Foglietto giallognole, fondenti a 173°. *Non presenta fototropia.* È già stato descritto da Auwers [1] col P. F. 169°-170°.

Gr. 0, 1616 di sostanza, diedero cc. 16,5 di N, a 18° e 740 mm.

Calcolato: N % 11,36; Trovato: N % 11,42.

Torino, Laboratorio di Chimica Organica del R. Politecnico.

Sul calcolo del calore molecolare dei solfuri metallici e del potenziale elettrochimico del solfo.

Nota di L. ROLLA

1. Data la complessità della molecola del solfo, l'espressione di Nernst e Lindenmann:

$$C_V = \frac{3}{2} R \left[\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)^2} \right] \qquad (1)$$

(dove ν indica la *frequenza*, $\beta = 4,86.10^{-11}$, R = 1,985 calorie, e T è la temperatura assoluta) non è sufficiente a calcolare con esattezza il calore specifico a volume costante di questo elemento [2]. Il quale deve essere considerato piuttosto come un aggregato di almeno due atomi e si ha da scrivere che

[1] Liebg's Ann. *365*, 325.
[2] Ann. d. Phys. XXXVI, 1911, 395.

$$C_V = \frac{3}{2} R \left[\left(\frac{\left(\frac{\beta\nu_1}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu_1}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu_1}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu_1}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu_1}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu_1}{2T}} - 1\right)^2} \right) + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\left(\frac{\beta\nu_2}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu_2}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu_2}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu_2}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu_2}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu_2}{2T}} - 1\right)^2} \right) \right] . \qquad (2)$$

Ma, in tal modo, le due grandezze ν_1, ν_2 bisogna che siano calcolate empiricamente e perdono perciò il loro significato fisico. Il quale, per un corpo monoatomico, risulta particolarmente chiaro quando si ricorra all'ipotesi di Lindenmann, secondo la quale, il punto di fusione dei corpi è caratterizzato dal fatto che le ampiezze delle oscillazioni degli atomi intorno alla loro posizione di equilibrio diventano dello stesso ordine di grandezza delle distanze atomiche. E allora si ricava facilmente la relazione che lega la frequenza atomica ν col punto di fusione, il peso atomico e la densità:

$$\nu = 2{,}8 \,.\, 10^{12} \sqrt{\frac{T_f}{m V^{2/3}}} \qquad (3)$$

dove

T_f è il punto di fusione in gradi assoluti,

m il peso atomico,

V il volume atomico.

Nel caso del solfo rombico, l'accordo fra il numero calcolato colla (3) e quello trovato colla (1), in base alle determinazioni sperimentali, non è perfetto: ma non si può dire che, in prima approssimazione, specialmente dentro certi limiti di temperatura, la (3) sia da ritenersi senz'altro erronea. Infatti ponendo nella (1)

$$\beta\nu = 430$$

ricavato dalla (3), si calcolano, con sufficiente approssimazione, i calori atomici a volume costante del solfo rombico per un assai largo intervallo di temperatura [1].

[1] Russell, Phys. Zeit. XIII, 1911, 59.

Per confrontarli coi dati sperimentali, che sono ottenuti a pressione costante, si utilizza la relazione ([1]).

$$C_v = C_p - C_p^2 \frac{T}{T_f} A . \tag{4}$$

essendo A una costante universale eguale a **0,0214**.

Questo equivale a porre

$$C_v = C_p - aT^{3/2} \quad (\text{con } a \text{ costante}) \tag{4 bis}$$

ritenendo

$$C_p^2 \text{ proporzionale a } \sqrt{T} .$$

Quando si voglia calcolare il calore molecolare di un corpo solido comunque costituito da n atomi, si deve calcolare una somma di n termini della forma (**1**):

$$C_{m,v} = \sum_{\nu=n}^{\nu=1} f(\beta\nu) . \tag{5}$$

Naturalmente, lo stesso varrebbe qualora si considerasse la teoria di Debye ([2]).

In tal caso $C_v = F(\beta\nu)$, per temperature non molto grandi, sarebbe dato dall'espressione:

$$C_v = 3R\left[\frac{4\pi^4}{3}\left(\frac{T}{\beta\nu}\right)^3 - \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}{3\,\frac{\beta\nu}{T}} - \right.$$

$$\left. - 12\,\frac{\beta\nu}{T}\sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-n\frac{\beta\nu}{T}}\left(\frac{1}{n\,\frac{\beta\nu}{T}} + \frac{3}{n^2\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2} + \frac{6}{n^3\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^3} + \frac{6}{n^4\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^4}\right)\right] \tag{6}$$

e si avrebbe

$$C_{m,v} = \sum F(\beta\nu) .$$

Senonchè la (1) è da considerarsi come una formola approssimata per rapporto alla (6), ma i numeri che si calcolano con am-

([1]) Nernst, Zeit. f. Elektr. XVII, 1911, 820.
([2]) Ann. d. Phys., XXXIX, 1912, 789

bedue, sono, dentro i limiti assai estesi di temperatura che consideriamo noi, praticamente coincidenti [1].

Se il calore molecolare fosse una proprietà semplicemente additiva, basterebbe introdurre nella (5) i valori delle frequenze atomiche che spettano agli elementi puri. Un calcolo siffatto è stato eseguito da Russell [2]. Questo autore determinò il calore specifico a diverse temperature di quattordici ossidi e di quattro solfuri (ossia CuS, HgS, Sb_2S_3, CdS), e concluse che le frequenze atomiche, per il fatto stesso che gli atomi entrano in combinazione, debbono essere più o meno alterate.

Per ricercare quantitativamente l'influenza che un atomo esercita sull'altro, in un composto binario, Koref [3] ha provato a partire dalla formola (3), considerando il punto di fusione del composto come la temperatura alla quale le ampiezze delle oscillazioni atomiche diventano così grandi che gli atomi delle molecole vicine abbiano a toccarsi: allora la differenza tra i punti di fusione dell'elemento allo stato libero e del composto sta in relazione molto semplice colla variazione della frequenza, quando si prescinda dalla variazione di volume. Ammettendo che, in prima approssimazione, il volume molecolare possa ritenersi come una grandezza semplicemente additiva, si avrebbe

$$\frac{\nu'}{\nu} = \sqrt{\frac{T_f'}{T_f}} \tag{7}$$

indicando con ν' la frequenza dell'elemento nella combinazione e con T_f' il punto di fusione (in gradi assoluti) del composto.

Nel caso degli ossidi metallici studiati dal Russell, questa formola si presta assai bene. A tre dei solfuri sopra ricordati, essa non si può estendere, perchè è noto che il solfuro di rame scaldato, alla pressione ordinaria, perde solfo e dà Cu_2S, mentre i solfuri di cadmio e di mercurio sublimano senza fondere [4]. Lasciando da parte, per ora, il solfuro di antimonio, io mi sono proposto di vedere se nel caso

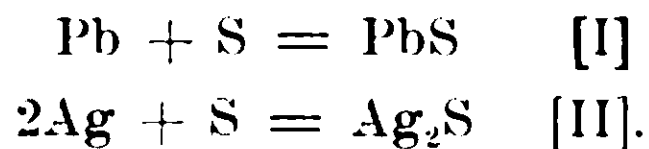
(1) Debye, loc. cit., pag. 805. Nernst, Ber. d. preuss. Akad. d. Wiss. 1912.

(2) Loc. cit., pag. 62.

(3) Phys. Zeit., XIII, 1912, 183.

(4) Schnabel, Metallhüttenkunde, I, 10; II. 332; Mouriot, Ann. de Chimie et de Phys. 71, XVII, 510; Biltz, Zeit. f. anorg. Ch., XLIX, 272; Allen e Crenshaw, Zeit. f. anorg. Ch., LXXIX, 166.

del solfuro di argento e del solfuro di piombo, dei quali si conosce bene il punto di fusione, la teoria trova ancora una conferma. Determinati i calori specifici alle differenti temperature, ho cercato di vedere fino a qual punto di approssimazione sia possibile misurare l'affinità tra il solfo, piombo e l'argento, in funzione dei pesi atomici, delle densità, dei punti di fusione e delle tonalità termiche delle reazioni

$$Pb + S = PbS \quad [I]$$
$$2Ag + S = Ag_2S \quad [II].$$

2. Il calore molecolare dei due solfuri fu determinato, alle diverse temperature, col calorimetro a rame usato e descritto da Koref [1] e con quello a toluolo di Schottky [2]. Il primo servì per tutte le temperature considerate, e l'altro soltanto per le temperature vicine all'ordinaria allo scopo di avere qualche misura di controllo. Il calorimetro di Koref, come è noto, permette di determinare con sufficiente esattezza i calori specifici per temperature comprese tra quella dell'aria liquida e dell'acido carbonico solido; col calorimetro a toluolo si lavora specialmente bene mantenendolo a zero gradi centigradi e riscaldando in termostato la sostanza a pochi gradi al di sopra della temperatura dell'ambiente. Le mie misure furono eseguite tra 0° e 25°.

Il solfuro di piombo adoperato era quello fuso. É noto infatti, dalle misure di Streintz [3] che il solfuro di piombo fuso e quello cristallizzato, fra 0° e 100°, hanno un calore specifico assai vicino e il valore che si riferisce al secondo è un pò più grande dell'altro. Quanto al solfuro di piombo amorfo, ottenuto per precipitazione. esso ha un calore specifico enormemente grande. Streintz trovò (sempre tra 0° e 100°) 0,117 ed io, sperimentando tra 0° e 25°, ottenni 0,119. É assai difficile fare delle ipotesi accettabili su questo comportamento singolare. La quistione, comunque, ci porterebbe assai lontano dallo scopo prefissoci.

La seguente tabella dà i risultati ottenuti:

(1) Ann. d. Phys. XXXVI, 1911, 49. L'apparecchio fu costruito con molta accuratezza dal meccanico dell'Istituto di Chimica fisica di Berlino. L'aria liquida mi fu fornita dalla Società « Ossinitrica » di Genova.

(2) Phys. Zeit., X. 1909, 634.

(3) Boltzmann's Festschrift, 1903, 196.

PbS (fuso)

Intervallo di temperatura			Calore molecolare
— 190°,0	,	— 80°,5	7,70
— 189°,7	,	— 78°,6	7,76
— 78°	,	0°	9,98
— 18°	,	0°	10,56
0°	,	+ 18°	11,01
0°	,	+ 25°	11,05

Ag_2S

Intervallo di temperatura			Calore molecolare
— 191°,2	,	— 79°,7	13,55
— 190°,6	,	— 78°,6	13,60
— 78°,0	,	0°	16,94
— 18°,0	,	0°	16,99
0°	,	+ 18°	18,01
0°	,	+ 25°	18,72

Per applicare la (7), mi sono valso dei valori delle quattro prime colonne delle tabelle seguenti, e ne ho ricavato i numeri dell'ultima colonna

PbS

Atomo	$\beta\nu$	T_f	T'_f	$\beta\nu'$
Pb	221	600	1385	144,34
S	430	385,8		814,63

Ag_2S

Atomo	$\beta\nu$	T_f	T'_f	$\beta\nu'$
Ag	221	1234	1085	207,08
S	430	385,8		721,11

I valori così calcolati, sostituiti nella (5) permettono di ricavare le tabelle seguenti [1], quando si applichi la (4).

[1] Per questo calcolo numerico ho utilizzato le tabelle calcolate da Pollitzer (Berechnung der chemischen Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem — Stuttgart, Enke, 1912.

PbS (fuso)

Temp. assoluta	C_v	C_p (calc.)
137	7,535	7,55
138	7,44	7,58
234	9,398	9,90
264	9,807	10,20
282	9,913	10,30
285	9,972	10.40

Ag_2S

Temp. assoluta	C_v	C_p (calc.)
137	12,800	13,15
138	12,838	13,18
234	15,348	16.50
264	15,667	17,05
282	15 964	17.70
285	16,004	17,90

Come si vede, l'accordo fra i numeri trovati e quelli calcolati è notevolissimo e si può dunque ritenere che la teoria abbia trovato in questi casi una buona conferma sperimentale.

Ammesso il principio di Nernst, per il quale

$$\lim_{T=0} \frac{dA}{dT} = 0\,,$$

ed applicando alla [I] e [II] l'equazione fondamentale

$$A - U = T\frac{dU}{dT}\,, \tag{8}$$

essendo A l'affinità e U la tossalità termica, si ottiene, in base alla (1) e alla (4 *bis*), ponendo

$$U = U_0 + T\Sigma\int_0^T f(\beta\nu)dT + \frac{2}{5}\Sigma aT^{5/2}\,, \tag{9}$$

(essendo U_0 una costante, e intendendo le somme estese a tutti i termini di destra e di sinistra dell'equazione chimica che esprime il processo chimico che si compie),

$$A = U_0 - T\Sigma\varphi(\beta\nu) - \frac{4}{15}\Sigma aT^{5/2} \tag{10}$$

dove

$$\varphi[\beta\nu] = \frac{3}{2} R \left[\frac{3}{2} \frac{\beta\nu}{T} - (\ln e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1) - \ln (e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1) \right] \qquad (11)$$

Se il calore molecolare fosse una grandezza semplicemente additiva, l'affinità dovebbe differire dalla tonalità termica solo per la differenza tra i termini in a. Senonchè, nel nostro caso particolare, l'influenza dell'ultimo termine è assai poco sensibile tanto nella (10) che nella (9), anzi (a 18°) la somma

$$\frac{2}{5} \Sigma a T^{5/2} + \frac{4}{15} \Sigma a T^{5/2}$$

può essere senz'altro trascurata in confronto di

$$T \left[\Sigma \int_0^T f(\beta\nu) dT + \Sigma \varphi(\beta\nu) \right]$$

Infatti, colla (4 *bis*), si trova che le a sono dell'ordine di grandezza di 10^{-5}, sicchè l'influenza dei termini in a si eserciterebbe solo in quelle cifre decimali alle quali non arrivano le misure.

Noi possiamo dunque porre, per approssimazione,

$$U - A = T \left[\Sigma \int_0^T f(\beta\nu) dT + \Sigma \varphi(\beta\nu) \right] \qquad (12)$$

Si ottiene a 18°, per la [I] $U - A = 1610{,}66$ calorie per equivalente gr.
e per la [II] $U - A = 521{,}26$ calorie » » »

È da osservare intanto che, nel primo caso, il punto di fusione del composto è superiore a quello dei due componenti, $\nu' > \nu$ per tutti e due gli atomi e dunque $\Sigma \int_0^T f(\beta\nu) dT$ è positiva e così $\frac{dU}{dT}$ · $\frac{dA}{dT}$ deve essere negativa. Nell'altro caso, T'_f è compreso fra i punti di fusione dei componenti e allora, *a priori*, non si può prevedere come sarà il coefficiente di temperatura dell'affinità. I dati sperimentali dicono che la variazione avviene nello stesso senso che per il solfuro di piombo.

3. Il valore così calcolato dell'affinità permette di portare una correzione al numero che, in base alle misure di solubilità, Lucas [1]

[1] Zeit. f. anorg. Ch., XLI, 193.

prima e Bruner e Zawadzki [1] poi, trovarono per il potenziale elettrochimico del solfo.

La formola di Bodländer [2] che serve di base per il calcolo, si può scrivere

$$\frac{A}{2 \times 23046} = E_a + E_c - 0{,}029 \log L \qquad (1)$$

dove E_a è il potenziale elettrochimico del solfo, in opposizione all'elettrodo a idrngeno;

E_c è il potenziale elettrochimico del metallo;

L il prodotto di solubilità. Ponendo, per la [II]

$$E_c = -0{,}798$$

$$L = 3{,}9 . 10^{-50}$$

$$\frac{A}{2 \times 23046} = 0{,}071 - 0{,}011$$

si ottiene

$$E_a = +0{,}575 .$$

Il valore di L è quello ricavato dalle misure di Knox [3], è intermedio fra quello trovato da Bernfeld [4] e Lucas [5], ed è maggiormente probabile.

Assumendo il numero così calcolato per il potenziale elettrochimico del solfo come esatto e sostituendolo nella (13) applicata al solfuro di piombo fuso, ponendo

$$E_c = +0{,}135 \text{ [6]}$$

$$\frac{A}{2 \times 23046} = 0{,}44 - 0{,}034$$

si ottiene

$$L = 6{,}7 . 10^{-30}$$

Per vedere se questo valore coincide con quello sperimentale, è necessario ricorrere al metodo elettrochimico per la determinazione della solubilità, perchè il valore

(1) Ibid., LXV, 136,
(2) Zeit. f. phys. Ch., XXVII, 55.
(3) Zeit. f. Elektr., XII (1906) 477.
(4) Zeit. f. phys. Ch., XXV, 746.
(5) Loc. cit.
(6) Valore medio (vedi Bruner e Zawadzki), loc. cit. (67), 455.

$$L = 3,4 \cdot 10^{-28}$$

ottenuto da Bruner e Zawadzki ([1]) per altra via, riguarda il PbS amorfo.

E così le misure di Bernfeld. Il quale però, studiando la pila

$$Pb \left| \begin{matrix} NaHS \\ {}^{1}/_{10}n \end{matrix} \right| \text{elettrodo normale,}$$

aveva trovato dei valori enormemente alti e poco probabili per la concentrazione degli ioni $Pb^{\cdot\cdot}$ nel solfidrato di sodio.

Dal numero

$$L = 6,7 \cdot 10^{-30}$$

calcolato, ponendo ([2]) la concentrazione degli ioni $S^{\cdot\cdot}$ nel NaHS $n/_{10}$ uguale a $9,685 \cdot 10^{-8}$, si deve avere

$$[Pb^{\cdot\cdot}] = 6,8 \cdot 10^{-23}$$

e ritenendo che il potenziale fra un elettrodo di piombo e una soluzione di un suo sale normale per rapporto agli ioni $Pb^{\cdot\cdot}$ sia — 0,452 Volts ([3]), si calcola in base alla teoria osmotica della pila di Nernst che la forza elettromotrice nella pila

Pb | soluz. satura di PbS in NaHS $n/_{10}$ | Elettrodo normale deve essere di

1,089 Volt.

Il metodo seguito per la determinazione sperimentale diretta di questa grandezza fu in sostanza quello proposto da Immerwahr ([4]). La soluzione satura di solfuro di piombo fuso nella soluzione decinormale di solfidrato di sodio veniva fatta in flaconcini ben tappati, agitati in termostato con agitatore meccanico. Se ne toglieva prima l'aria e si sostituiva con gas illuminante purificato attraverso pirogallolo e potassa. Si ripeteva più volte l'operazione, decantando di volta in volta, finchè la f. e. m. della pila non fosse assolutamente costante. Per la misura, l'elettrodo era costituito da una lastrina di piombo purissimo, immerso in un vaso ben tappato e tenuto in termostato a 18°. E il valore trovato, operando col metodo di compen-

([1]) Loc. cit., pag. 455.
([2]) Cfr. Lucas, loc. cit.
([3]) Zeit. f. Elektr., X (1910) 77.
([4]) Zeit. f. Elektr., VII, 1901, 477.

zione di Poggendorf, e usando un millivoltmetro di Hartmann e Braun (1° = ,00001 Volt) e una pila campione Weston, fu :

0,816 Volt.

L'accordo colla f. e. m. trovata da Immerwahr, in condizioni leggermente diverse col solfuro di piombo amorfo, è notevole : e siamo assai lontani dai valori di Bernfeld. Ma non si raggiunge l'accordo colla teoria, e ciò non stupisce data l'incertezza nel calcolo dell'idrolisi del solfidrato di sodio e la scarsa conoscenza della disciazione dei sali di piombo.

Genova, Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Sul risveglio del metodo e della pratica sperimentale e sull'opera di Vannoccio Biringuccio.

Nota di ALDO MIELI

(Giunta il 10 luglio 1913)

Quando si parla del risveglio del metodo e della pratica sperimentale si ricorre generalmente col pensiero alla grande figura di Galileo. Lasciando da parte le discussioni che intorno all'uso di questo metodo si possono fare per quello che riguarda l'antichità, si riconosce, è vero, nella figura di Rogero Bacone (1214-1294) un preannunziatore teorico, in Leonardo da Vinci (1452-1519) un precursore geniale, ma il vero metodo sperimentale, nel senso più ampio e rigoroso della parola, si usa mettere in intima relazione e datare, come ho detto, da Galileo, dai contemporanei che ne sentirono l'influenza, dai suoi successori.

Un'affermazione categorica di questo stato di idee si trova in un articolo che il ben noto ed illustre studioso ed editore delle opere di Galileo, Antonio Favaro, ha testè pubblicato a proposito di alcune affermazioni intorno alle relazioni scientifiche fra Guidobaldo da Montefeltro ed il sommo pisano [1]. Stralcio dal suddetto articolo il passo seguente :

« Per fermo - chi oserebbe negarlo ? - Galileo ebbe dei predecessori ; il Vinci e dopo di lui molti altri, nostrani e poi anche

[1] Giornale d'Italia, anno XIII, n. 187, 7 luglio 1913.

forestieri, si erano già volti al metodo sperimentale, ed al tempo suo pur altri correvano la medesima via; ma, com'ebbe a dimostrarlo Augusto Comte, chi drizzò le menti dell'universalità al metodo nuovo non per via di precetti astratti, ma per via di precetti e di fatti, fu Galileo.

Se altri come il Cardano ed il Telesio, lo avevano preceduto nel rinnovamento della fisica, pur essi, come più tardi anche il Campanella, contradicevano la loro dottrina tentando sistemi *a priori* di tutto l'ordine mondiale, mentre Galileo procede cauto e nulla afferma se non per lume di ragione intorno a fatti naturali. Egli fu che restituì alla ragione umana la dignità perduta da secoli piegando servilmente sotto il giogo dell'autorità, alla quale seppe sostituire una scienza nuova fondata sulla osservazione e sulla geometria; e la grandezza sua vien dimostrata dalla efficacia di lui ne' contemporanei e nei posteri, giacchè il primato di un uomo si riconosce dall'impulso che egli seppe imprimere ai tempi suoi e agli avvenire. A tanto nessuno era prima di Galileo pervenuto, checchè si tenti per rimpicciolire questa immensa figura storica ».

Ora io credo che una rappresentazione storica tale non corrisponda perfettamente alla effettiva evoluzione dei fatti scientifici, e che l'instaurazione del metodo sperimentale *non per via di precetti astratti, ma per via di precetti e di fatti,* debba datarsi da molto e molto tempo prima.

Premetto anzitutto che non è affatto nell'animo mio di diminuire la figura così grandiosa di Galileo, il quale, meritatamente, come cima altissima e luminosa, ha raccolto intorno a sè gli sguardi dei contemporanei e dei posteri, ed è, per varie ragioni, riuscito ad oscurare l'opera minore degli altri. Ma non credo che sia diminuire la sua fama mostrare che uno dei suoi meriti principali, l'instaurazione del vero metodo sperimentale nelle scienze fisiche, è stato, in un altro campo, perfettamente raggiunto da un uomo insigne la cui morte avvenne un quarto di secolo avanti la nascita del fondatore della dinamica. Aggiungo ancora che non è mio scopo esaminare nel suo complesso il movimento sperimentale del secolo XVI; riserbo un tale svolgimento a studi ulteriori. Io voglio solamente rammentare, senza entrare però in nessun modo nelle scoperte scientifiche concrete sia dell'uno come dell'altro, che il metodo sperimentale nella sua vera essenza, si ritrova completamente esplicato in Vannoccio Biringuccio,

senese (1480-1539) così come più tardi in Galileo (1564 1633). Naturalmente, per l'indole degli studî perseguiti, non è da parlarsi per il primo dell'applicazione delle matematiche ai dati dell'esperienza [1].

Galileo acquistò grande fama presso i contemporanei ed i posteri. Il genere degli studi perseguiti contribuì a ciò. L'astronomia, la meccanica, la fisica, erano scienze antiche, classificate nel novero delle scienze nobili. La filosofia si serviva largamente di esse, e le idee che spiegavano l'ordinamento dell'universo sembravano dovere costituire quanto di più alto e di più grande potesse tentare la mente umana. Si aggiunga, per Galileo, la persecuzione subita, ed inoltre l'interessarsi dei teologi cattolici e di quelli protestanti alla discussione dei sistemi ptolemaici e copernicani, con attitudine fieramente avversa a questo ultimo, ed avremo così annoverato vari elementi che portavano necessariamente ad un maggiore interessamento intorno a tali questioni.

La chimica, invece, era tenuta più a vile. É vero che Aristotele si era interessato delle questioni intorno agli elementi, e, dopo di lui, tutta la serie dei commentatori. Ma una tale parte aveva assunto un carattere puramente metafisico. e la considerazione riserbata a tali questioni non erasi estesa (se non fra gli adepti ed agli avidi di oro) nè alle manipolazioni degli alchimisti, in cerca della pietra filosofale, e nemmeno alle opere dei pratici artefici che estraevano i metalli, li lavorarono e fondevano, oppure che preparavano colori per pittori o tintorie, o esercitavano mestieri consimili.

Anche il Varchi. quando si occupa di Biringuccio [2], pure

(1) Il libro « De la Pirotechnia » comparve come opera postuma nei 1540 a Venezia. Esso ebbe altre quattro edizioni italiane (Venezia, 1550, 1558. 1559; Bologna 1678), tre in una traduzione francese (Paris, 1556, 1572; Rouen, 1627), due in una traduzione latina (Paris. 1572 e Cöln 1658). Non sono riuscito a vedere ed a riscontrare le due edizioni latine. Una sesta edizione italiana, annotata a mia cura, comincia a sortire a Bari, nella « Collezione dei Classici delle Scienze e della Filosofia » edita dalla Società Tipogr. Editr. Barese. Il primo volume, che comprende il primo libro e buona parte del secondo, è già pubblicato e si trova in commercio.

Il libro della Pirotechnia, sebbene sia il risultato di osservazioni ed esperienze, e forse anche di appunti antecedenti, fu cominciato a dettare nella sua forma definitiva verso il 1530. (Vedi in proposito le note dell'ultima edizione citata).

(2) Sulla verità o falsità dell'archimia, questione. Stampato la prima volta a Firenze. 1827: pag. 64.

lodandolo, conoscendo che egli non era filosofo, ne accenna come di uno che emette « ragioni nel vero assai deboli, come quegli il quale aveva molta pratica e non molta scienza ». Per molto tempo, quindi, l'opera di Biringuccio non figurò che come un manuale consultatissimo di arti pratiche, che però non poteva aspirare a mettersi a pari dei trattati delle scienze superiori. Oggi, naturalmente, non possiamo più essere di una tale opinione; con il riconoscimento della composizione delle sostanze, con le sintesi inorganiche ed organiche, con la sviluppatissima industria che ne deriva, con i recenti problemi di elettrochimica, fotochimica, radioattività, la chimica, sia sotto il lato filosofico e speculativo, sia sotto quello della vita pratica dell'umanità, è salita, per importanza, al primo rango, ed informa di se tutta la civiltà contemporanea.

Ma dette le ragioni per le quali tanta diversa sorte corse fra la fama e l'influenza delle opere di Galileo e quelle di Biringuccio, passiamo ad esaminare più accuratamente l'opera di quest'ultimo.

Ho già detto che qui non è il caso di occuparsi delle scoperte chimiche di Biringuccio, e di tutti i meriti speciali che ad esso si devono attribuire. Un tale studio, già compiuto dal Guareschi [1], potrà essere ripreso in avvenire, oppure essere fatto direttamente sul testo di *De la Pirotechnia* e sulle note da me apposte all'ultima edizione di questa importantissima opera. Ma, riferendosi solamente a ciò che riguarda il metodo sperimentale, notiamo anzitutto, checchè possa sembrare a prima vista, che i soli che fino ad un certo punto lo perseguirono sistematicamente durante l'età di mezzo, furono gli alchimisti ed i pratici. Infatti, nei loro scritti, dietro le copiose divagazioni intorno alla pietra filosofale, alla trasmutazione dei metalli, alla panacea universale, rimaneva pur sempre in fondo alle loro invenzioni ed illusioni qualche fatto vero, riconosciuto *per experientia*. Ciò nonostante il passo che intercede fra gli alchimisti e Biringuccio è semplicemente enorme. Questi infatti è loro avversario dichiarato, anzi quasi nemico. Essi hanno affermato cose non esistenti, egli dice, ed in questa parte non meritano fiducia. Tutto il famoso discorso contro gli alchimisti, che si trova al *capitolo dell'oro* [2] è documento meraviglioso della posizione scientifica assunta dal grande senese. Per comprendere e valutare bene questo passo e tutti gli altri consimili,

(1) Suppl. Annuale all'Enciclopedia di chimica. Vol. XX (1903-4).
(2) L. 1., 1 ediz., carta 5; ultima ediz., pag. 57.

bisogna riportarsi con la mente all'epoca nella quale Biringuccio ha scritto tale violenta filippica; le cose più astruse e strane venivano allora credute, e non solamente da coloro che erano ossequienti alle forme scolastiche ed ai grandi nomi accettati come autorità indiscussa nel medioevo, ma anche dai novatori. Basti citare il caso di Paracelso (1493-1541), grande rinnovatore della chimica e della medicina, restauratore in parte, anche esso, del metodo sperimentale, lottatore acerrimo e nemico di tutte le autorità letterarie ed accademiche, e, quasi potremmo dire, grande e valoroso *futurista* di quell'epoca. Eppure anche i suoi scritti abbondano di passi oscuri, oppure di altri nei quali si dà fede alle cose più incredibili e strane. Lo stesso Agricola (1494-1556), venuto dopo Biringuccio, in alcuni punti non sa rinunziare a credere a spiriti sotterranei, e ad altre simili cose.

In tali condizioni dello spirito scientifico compare Biringuccio, chiarissimo sempre, che lotta senza tregua contro l'oscuro e ciò che non è comprovato dall'esperienza. L'accusa principale che egli emette contro gii alchimisti è quella di aver fatto teorie ed affermati fatti « adducendo in ciò più autorità di testimonianze che ragioni di possibilità, over effetti che demostrar possino » (pag. 58). Ed il metodo da lui usato per combattere gli alchimisti è espresso meravigliosamente nel passo seguente (pag. 63) nel quale sottolineo alcune parole sulle quali intendo richiamare l'attenzione: « Per il che vi dico che con diligentia ho veduti più libri di tal cosa continenti, et ancho ho tentato non sol di conversare con molti lor pratici, che anchor, per più intenderne, non è restato ch'io non habbi tentato *di fare qualche effetto*. Sonmi etiam trovato audire il parere di molti sapienti et ingegniose persone, e sentitole sotilmente disputare se tali cose son vere o pur fabulose immaginationi, et in somma pigliando tutti li fondamenti alchimici e *da fronte mettendo l'ordine de la natura, e ponderando il proceder dell'una, e proceder de l'altra,* non mi par che habbian proportione nelle lor possanze... etc. ».

Lo scienziato accurato e coscienzioso, quale era Biringuccio, si mostra anche nel fatto che egli non condanna in blocco l'alchimia; ma, sottoposte alle prove le varie teorie, queste ripudia, altre invece riconosce rispondenti al fatto. In tal senso l'opera pratica degli alchimisti viene meritatamente riconosciuta utile e profittevole. Così gli alchimisti tengono lodati per l'invenzione della preparazione dell'ottone (Lib. I, cap. 8): « Così come l'acciaro è ferro mediante l'arte

condotto quasi in un'altra specie di metallo, così anchor questo è rame tinto in color giallo, e certo fu bella inventione, di che laudar se ne deveno gli alchimisti, anchor che forse chi fu, restasse ingannato pensandosi haver fatto del rame oro ». E, particolarmente, nel cap. 1 del Libro IX egli, pure ammettendo « che il fine di quest'arte fosse nullo come molti credeno », non si perita dal dire che « è certamente tal cosa un esercitio bello; perchè questa partorisce ogni giorno novi e bellissimi effetti, oltre all'esser molto utile all'uso e commodità humane, come sonno l'estrationi di sustantie medicinali, e de li colori e de li odori, e d'infinite compositioni di cose, per il che molte arti si cognoscono esser uscite puramente da essa, anzi senza essa et il suo mezzo (si non per rivelation divina) impossibile saria stato ch'agli homini si fossero mai scoperti; tal che in somma, per concludere, dir si può, questa esser arte, origine e conditrice di molte altre arti; e però haver si deve in riverentia ed esercitarla. ».

La lotta intrapresa da Biringuccio contro coloro che ammettono le cose senza provarle con i fatti, non si limita contro i soli alchimisti; nessuna altra teoria o racconto egli accetta quanto non corrispondono alle condizioni anzidette. E così egli non si perita di opporsi anche al *divinissimo* Aristotele, ad Alberto Magno, ed altre autorità. Si confrontino in proposito i passi che riguardano la salsedine del mare (II,8), l'oro generatosi in una testa di morto (I,1), le proprietà delle numerose specie ammesse di calamite (II,10). É piacevole il modo nel quale il nostro senese motteggia contro questi grandi che presso tutti gli spiriti timorati passavano per infallibili. Spesso, con finissima ironia, dopo aver pomposamente ricordate varie teorie, egli vi fa seguire con grande semplicità quello che *dicano li pratici;* molte volte egli conduce all'estremo alcuni ragionamenti chiudendoli con una facezia, come nel caso della calamita, altre volte infine, pur protestandosi rispettoso verso certe opinioni *considerando chi l'ha detto*, egli vi oppone senz'altro i fatti e nuove teorie maggiormente basate sull'esperienza e sull'osservazione.

L'opposizione ad Aristotele ed alla scolastica è caratteristica di tutto il periodo dell'umanesimo ed anche di epoche posteriori. Però questa opposizione si esplicava spesso sia contrapponendo un'altra autorità, ad es. quella di Platone, a quella già ammessa, sia a vedute metafisiche opponendone altre, sia pure con un certo sentimento naturalistico, come, ad es., in Bernardino Telesio. Ora con questo movimento, sebbene contemporaneo e generato dalle stesse cause sociali ed

intellettuali, non si deve confondere quello caratteristico di Biringuccio che, poggiandosi completamente sui fatti, inaugura veramente in teoria ed in pratica il pieno metodo sperimentale. É il suo metodo infatti che aprì le vie alle future grandi scoperte della chimica, e, caso singolare, ciò si palesa non solamente nell'indirizzo generale, ma anche in un mezzo particolare che, con le esperienze metodiche di Lavoisier, preparate da secoli di fecondo lavoro, doveva rivoluzionare l'intiera chimica: intendo la cura pronunziata di notare ed osservare i rapporti ponderali. Basti ricordare le esperienze espresse in cifre sull'aumento del peso del piombo in seguito alla sua calcinazione (I,4) per indicare il principio di alcune osservazioni che dovevano giungere al loro termine colle classiche esperienze di Lavoisier e col riconoscimento dell'essenza della combustione, della cal cinazione e della respirazione [1].

É impossibile riportare qui esempi del metodo seguito da Biringuccio nella sua opera positiva: ma tutta l'opera dalla prima all'ultima pagina è un esempio di ciò. In essa è rigorosamente perseguita l'intenzione espressa al cap. 4 del libro III, quando parlandoci del *modo che si deve procedere nelle fusioni* egli caratterizza le sue intenzioni con le parole: « NARRANDOVI QUANTO HO VEDUTO, ET ANCHO QUANTO... HO OPERATO E FATTO OPERARE ».

Le poche indicazioni da me riportate credo che debbano bastare per mostrare come Biringuccio, per quanto riguarda il metodo, non possa dirsi un precursore di Galileo, ma che egli deve invece, in questo senso ed avuto riguardo alla materia trattata, essere messo pienamente a pari di questo. Ed il suo movimento non è isolato, ma nel sec. XVI possiamo ancora annoverare come campioni del metodo sperimentali nel campo delle scienze considerate da Biringuccio, i grandi nomi di Agricola e di Palissy (1510?-1590), ed altri minori. E questo, nel mentre contradice l'opinione preconcetta che Galileo sia stato il primo ad istaurare il metodo *non per via di precetti astratti, ma per via di precetti e di fatti*, ne sfata un'altra non meno radicata: che cioè la nascita, l'evolversi e lo svilupporsi delle varie discipline

(1) **Nella mia nota che, nell'edizione citata (pag. 108), si riferisce alla storia del riconoscimento e della spiegazione dell'aumento di peso nella calcinazione del Pb e dello Sn, ho, per dimenticanza, trascurato le esperienze importantissime di Jean Rey conosciute dal Lavoisier stesso. Pure facendo una tale aggiunta al termine dell'opera, io ho in animo di pubblicare ben presto uno studio sulla storia di queste osservazioni e sull'influenza profonda che esse ebbero sulle varie teorie chimiche.**

scientifiche debbano seguire l'ordine usato da Comte nella sua classificazione delle scienze, e cioè debba verificarsi secondo la successione: matematica, astronomia, fisica, chimica, biologia, sociologia [1].

[1] Ho voluto in questo breve lavoro mostrare come non si possa dire che Galileo sia l'istanratore del nuovo metodo, perchè, se non altro, molto avanti a lui troviamo Biringuccio nel quale, mutate le condizioni richieste dalla scienza studiata, tutte le condizioni per la *scienza nuova* si trovano soddisfatte. Ma lo studio dei *precursori di Galileo* è cómpito ben altrimenti vasto e complicato, per quanto di somma importanza per fondare una storia esatta del pensiero scientifico. Del resto ogni giorno vengono in luce nuovi studi che fanno riguardare Galileo come un colosso che, sotto un certo aspetto, riassume e coordina in sè un'infinità di lavori preesistenti, e che in tal modo viene a chiudere un'epoca storica che ha le sue radici nel profondo medioevo. E proprio ultimamente fra la consegna del manoscritto di questo lavoro alla redazione e la correzione delle bozze, è uscita la terza serie degli *Etudes sur Léonard de Vinci* di Pierre Duhem, che porta il sottotitolo *Les précnrseurs de Galilée*, e che getta un raggio di luce nuova su tali studi. Si mediti ad es. il capitolo su *La dynamiqne de Jean Baridan* (pag. 34-53) e non si potrà fare a meno di essere profondamente colpiti dai concetti espressi dallo scienziato francese della prima metà del sec. XIV e che preludono così meravigliosamente quelli di Galileo sul movimento e sulla caduta doi gravi. Se Galileo perde così qualche cosa di *miracoloso*, tanto più grande ed interessante si fa l'esame del suo genio che si palesa come uno dei fatti umani più notevoli. Nello stesso tempo lo svolgimento della scienza ci apparisce, come è in realtà, quale il risultato degli sforzi ripetuti ed incessanti, che, di tratto in tratto sono ripresi, messi in valore e fortunatamente lanciati da alcune menti poderose che emergono per potenza di sintesi. E queste, come accenna a riconoscere anche Ostwald (vedi ad es. i due articoli *Ueber Organisation und Organisatoren*, Scientia, XII (1912) pag. 244 e 410) sono le menti dei grandi organizzatori. Sotto questo aspetto non è vi dubbio che l'organizzazione compiuta da Galileo è una delle più grandi. Ma anche quella compiuta da Biringuccio ha per la chimica, la metallurgia e la tecnica una importanza non minore. Tali questioni, del resto, non possono essere nemmeno a sommi capi accennate in un breve scritto; esse richiedono un lavoro di maggior mole al quale da tempo vado pensando.

Prima di chiudere questa nota voglio ancora accennare, senza discuterlo, un asserto enunciato dal chiaro scienziato Em. Radl in un libro pubblicato in questi giorni e che oggi stesso (14 novembre) mi è capitato sott'occhio (*Geschichte der biologischen Theorien in der Neuzeit*, Leipzig, 1913). In esso si afferma dunque che se Galileo, Descartes, Newton hanno una importanza fondamentale indubbia per le scienze fisiche, si può invece discutere se l'influenza esercitata da essi sulla biologia sia stata completamente benefica, o se invece le loro teorie possano avere soffocati altri metodi che potevano essere utili per le scienze biologiche stesse. Anche il semplice dubbio in proposito mette sempre in maggior luce l'errore di coloro, e non son pochi, che vogliono far cominciare la scienza vera, o meglio la scienza moderna, da un sol uomo e da un istante determinato.

Saponificazione di eteri di ossiazocomposti

Nota di G. CHARRIER e G. PELLEGRINI

In lavori precedenti abbiamo avuto più volte occasione di notare la grande resistenza che gli eteri degli ossiazocomposti del tipo $C_{10}H_6<^{N=N-C_6H_4OR(1)}_{OH\quad(2)}$ (in cui R rappresenta CH_3 o C_2H_5) presentano agli ordinari agenti di saponificazione.

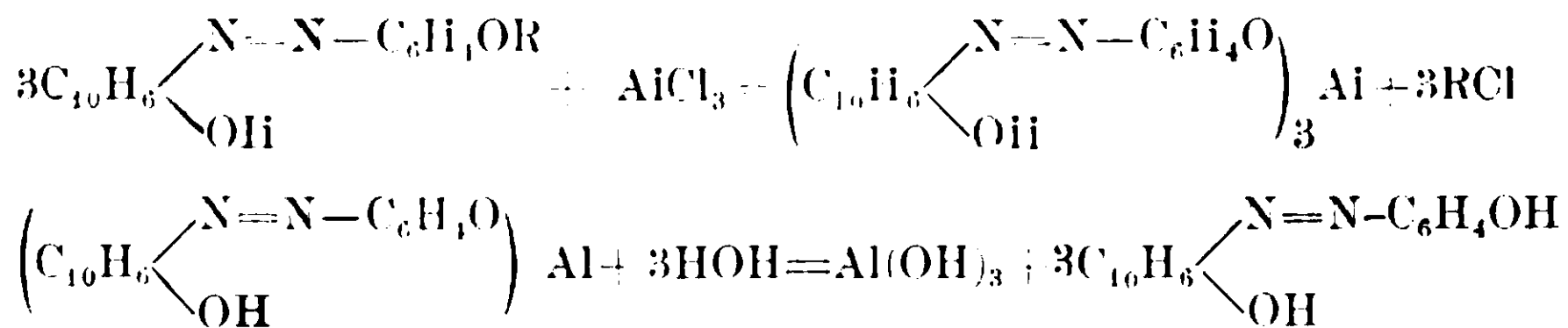
Mentre gli eteri della struttura $C_{10}H_6<^{N=N-C_6H_4OH}_{OR}$ contenenti l'alchile legato all'atomo di ossigeno dell'ossidrile naftolico vengono facilmente saponificati, per es., per semplice ebollizione di pochi minuti con acidi diluiti, gli eteri del primo tipo contenenti cioè l'alchile sostituente l'atomo di idrogeno dell'ossidrile fenico, sono molto resistenti all'azione degli alcali e degli acidi anche concentrati; in un solo caso, quello degli o-derivati (o-anisil- e o-fenetilazo-β-naftol) uno di noi [1] ha potuto ottenere saponificazione con formazione di o-ossifenilazo-β-naftol, impiegando il pentacloruro di fosforo.

Abbiamo ora trovato che questi eteri vengono facilmente saponificati se si fa agire su di essi il cloruro di alluminio anidro, analogamente a quanto avviene per i semplici eteri fenolici [2].

Si può ammettere che anche in questo caso si formi il sale di alluminio dell'ossiazocomposto, svolgendosi il cloruro dell'alchile contenuto nell'etere, e che questo sale di alluminio venga poi decomposto dall'acido cloridrico o dall'acqua nell'ossiazomposto corrispondente.

La reazione, che avviene, sarebbe dunque la seguente:

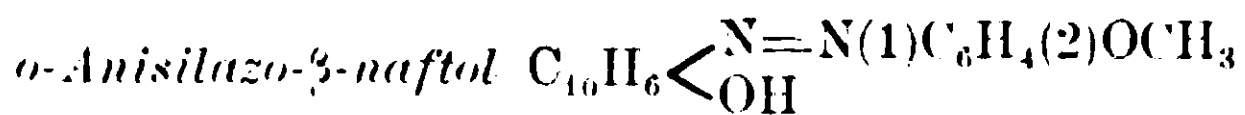
$$3C_{10}H_6\langle^{N=N-C_6H_4OR}_{OH} + AlCl_3 = \left(C_{10}H_6\langle^{N=N-C_6H_4O}_{OH}\right)_3 Al + 3RCl$$

$$\left(C_{10}H_6\langle^{N=N-C_6H_4O}_{OH}\right) Al + 3HOH = Al(OH)_3 + 3C_{10}H_6\langle^{N=N-C_6H_4OH}_{OH}$$

e potrebbe venir impiegata talora con vantaggio anche per la preparazione di alcuni ossiazocomposti, partendo dagli eteri corrispondenti più facilmente accessibili.

(1) G. *41*, II, 717 (1911).

(2) Hartmann e Gattermann, B. *25*, 3531 (1892).

Il cloruro di alluminio venne impiegato nella saponificazione dell'etere metilico dell'o-ossiazo-benzol da Bamberger [1] e nella saponificazione degli eteri metilico ed etilico del m-ossiazo-benzol da Jacobson e Hönigsberger [2].

o-Anisilazo-β-naftol $C_{10}H_6 <^{N=N(1)C_6H_4(2)OCH_3}_{OH}$

Se si scalda a bagnomaria dell'o-anisilazo-β-naftol polverizzato finalmente con quattro a cinque volte il suo peso di cloruro di alluminio anidro e si porta quindi per breve tempo la temperatura a 120-130° impiegando un bagno ad olio, si ha sviluppo di acido cloridrico e di cloruro di metile, e rimane nel pallone in cui si opera una massa compatta di color verde matallico, che trattata con acqua e con acido cloridrico fumante prende un colore rosso-cupo. Se si scalda questa sostanza rossa alla ebollizione con soluzione diluita di idrato sodico (10 %), essa si scioglie quasi completamente dando un liquido azzuro-violetto, che contiene disciolto il sale di sodio dell'o-ossifenilazo-β-naftol, $C_{10}H_6 <^{N=N(1)C_6H_4(2)OH}_{OH}$. Dalla soiuzione alcalina per raffreddamento cristallizza il sale di sodio $C_{16}H_{11}N_2O_2Na.3H_2O$.

Con acido solforico diluito si ottiene facilmente dal sale di sodio l'o-ossifenilazo-β-naftol, che cristallizzato dall'alcool fonde a 193°.

Gr. 0,1544 di sostanza diedero cc. 14,3 di azoto (H_0 = 736,209 t = 15°), ossia gr. 0,016311.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O_2$: Azoto 10,60; Trovato: Azoto 10,56.

o-Fenetilazo-β naftol $C_{10}H_6 <^{N=N(1)C_6H_4(2)OC_2H_5}_{OH}$

Se si scalda verso 100° dell'o-fenetilazo-β-naftol finamente polverizzato con circa quattro volte il suo peso di cloruro di alluminio, aumentando poi la temperatura del bagno gradatamente fin verco 120° e si fanno passare i vapori che si svolgono nelia reazione attraverso un tubo ad U raffreddato in miscuglio frigorifero, si nota che in esso si condensa un liquido, che è costituito da cloruro di etile C_2H_5Cl, poichè bolle a pressione ordinaria verso 12°, brucia con fiamma verde caratteristica e dimostra inoltre tutte le proprietà di questo corpo.

(1) B. *33*, 3191 (1900).
(2) B. *36*, 4093 (1903).

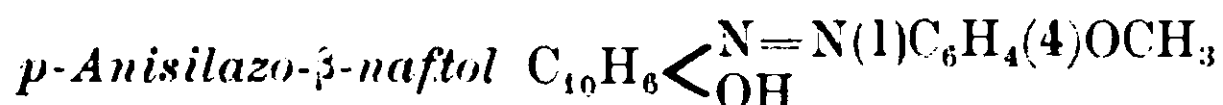
Nel pallone in cui si fa la reazione rimane una massa di color violetto a riflesso metallico, che trattata con acqua diventa rossa e si scioglie nell'idrato sodico al 10 $^0|_0$ con intensa colorazione azzurra: si filtra all'ebolliziene, e il filtrato per raffreddamento lascia cristallizzare buona quantità del sale sodico $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N=N(1)C_6H_4(2)ONa \\ OH \end{smallmatrix} .3H_2O$:

dalle acque madri si ottiene poi ancora una parte del prodotto. L'o-ossifenilazoβnaftol così ottenuto, messo in libertà con acido solforico diluito dal suo sale sodico. cristallizza dall'etere acetico in grandi tavole di color verde cantaride, fusibili a **193⁰**.

Gr. 0,1352 di sostanza diedero cc. 12,4 di azoto (H_0 = 735,103 t = 16°) ossia gr, 0,014069.

Cioè su cento parti:

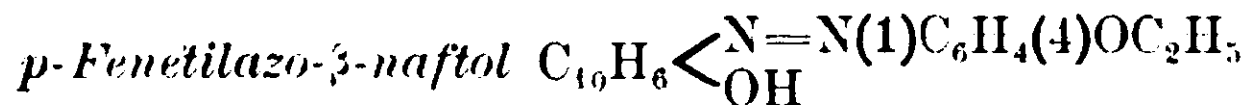
Calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O_2$: Azoto 10,60; Trovato: Azoto 10.40.

p-Anisilazo-β-naftol $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N=N(1)C_6H_4(4)OCH_3 \\ OH \end{smallmatrix}$

Il p-anisilazoβnaftol scaldato con eccesso di cloruro di alluminio anidro nelle condizioni accennate a proposito degli ossiazocomposti precedenti si saponifica facilmente, formando cloruro di metile e p-ossifenilazoβnaftol, $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N=N(1)C_6H_4(4)OH \\ OH \end{smallmatrix}$, che cristallizzato dall'alcool metilico, forma aghi di color verde cantaride, fusibili a **194°**.

Gr. **0,1468** di sostanza diedero cc. 14,0 di azoto (H_0 = 733,273, t = 24°) ossia gr. 0,015302.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O_2$: Azoto **10,60**; Trovato: Azoto 10,42.

p-Fenetilazo-β-naftol $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N=N(1)C_6H_4(4)OC_2H_5 \\ OH \end{smallmatrix}$

Per azione del cloruro di alluminio anidro si ottiene da questo composto, assieme a cloruro di etile, che venne caratterizzato al punto di ebollizione 12⁰ e alle altre proprietà (volatilità, infiammabilità, fiamma verde, ecc.), p-ossifenilazo-β-naftol, che, cristallizzato dall'alcool metilico, fuse a **194°**.

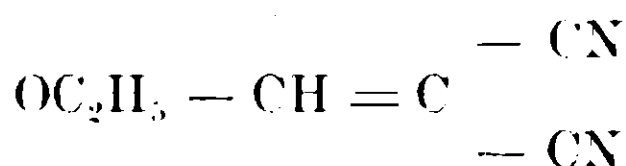
Torino, Istituto chimico della R. Università.

Etossimetilenmalonitrile e suoi derivati.

Nota di T. PASSALACQUA.

Tra le condensazioni dell'etere ortoformico (1) con i composti contenenti il gruppo metilenico CH_2 unito a due radicali negativi, non era stata tentata ancora quella col malonitrile che, come era da prevedersi, si è facilmente condensato perchè in esso il gruppo CH_2 è legato a due gruppi CN fortemente negativi.

Etossimetilenmalonitrile.

$$OC_2H_5 - CH = C \begin{matrix} - CN \\ - CN \end{matrix}$$

Un miscuglio di gr. 20 di malonitrile con gr. 66 di etere ortoformico e gr. 62 di anidride acetica si mette a ricadere.

Dopo pochi minuti di riscaldamento il liquido si colora in aranciato che passa al rosso fino al rosso cupo. Dopo circa un'ora si sospende l'operazione, si lascia alquanto raffreddare e si distilla il liquido, a pressione ridotta, fino a ridurlo a circa un terzo del volume primitivo. Per raffreddamento, il residuo si rapprende in una massa formata di grossi cristalli prismatici impregnati di un liquido oleoso, scuro.

Per la purificazione del prodotto ho trovato conveniente la distillazione a pressione ridotta; passa allora a 15 mm. fra 156-157°.

La sostanza è solubile in acqua, benzolo, alcool, etere, etere acetico; poco solubile in etere di petrolio e nella ligroina.

Cristallizza da poco alcool sotto forma di piccoli prismi fondenti a 67°.

Gr. 0,2051 di sostanza diedero cc. 42,2 di N a 24° e 759 mm.

Gr. 0,2810 di sostanza diedero gr. 0,6059 di CO_2 e gr. 0,1327 di H_2O.

Calcolato per $C_6H_6ON_2$: N °/₀ 22,95; C °/₀ 59,01; H °/₀ 4,91.

Trovato : N 23,06; C 58,80; H 5,25.

Amidometilenmalonitrile.

$$NH_2 - CH : C : (CN)_2$$

A gr. 2 di etossimetilenmalonitrile si aggiunge, goccia a goccia, ammoniaca acquosa concentrata, fino a che si ottiene la soluzione

(1) Ann. (1897) 297 p. 1; Bull. (1901) 25 p. 18.

della sostanza. La reazione avviene con sviluppo di calore; la soluzione, colorata in rosso-arancio, si rapprende per raffreddamento in massa cristallina, che, spremuta su lastra porosa e seccata all'aria, si presenta sotto forma di piccole squamette bianche, lucenti, fondenti a 140°, e che costituiscono il prodotto della reazione sufficientemente puro.

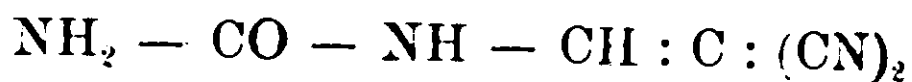
È solubile in alcool etilico, metilico; poco solubile in acqua, ligroina; insolubile in etere, benzolo, toluolo.

Gr. 0,2295 di sostanza diedero cc. 90,2 di N a 21° e 763 mm.

Gr. 0,1166 di sostanza diedero gr. 0,2208 di CO_2 e gr. 0,0400 di H_2O.

Calcolato per $C_4H_3N_3$: N % 45,16; C % 51,58; H % 3,22.
Trovato : N 45,00; C 51,64; H 3,81.

Carbamidemetilenmalonitrile.

$$NH_2 - CO - NH - CH : C : (CN)_2$$

Si ottiene per fusione a bagno d'olio di un miscuglio di quantità equimolecolari di etossimetilenmalonitrile ed urea.

Appena la massa è completamente fusa, si riscalda ancora per pochi minuti e si lascia raffreddare. La massa solidificata si fa bollire con grande quantità d'acqua con l'aggiunta di carbone animale; cristallizza allora in fini aghi bianchi che, riscaldati verso i 180°, cominciano ad ingiallire, e, verso i 260°, si trasformano senza fondere in una massa nera.

È insolubile in benzolo, toluolo, ligroina, etere acetico, acetone; poco solubile in alcool etilico, metilico, acqua, acido acetico.

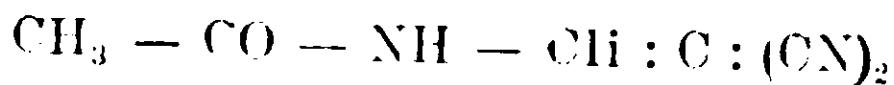
Cristallizzata dall'alcool precipita sotto forma di polvere cristallina.

Gr. 0,1240 di sostanza diedero cc. 45,2 di N a 25° e 762 mm.

Gr. 0,1403 di sostanza diedero gr. 0,2250 di CO_2 e gr. 0,441 di H_2O.

Calcolato per $C_5H_4ON_4$: N % 41,17; C % 44,11; H % 2,94.
Trovato : N 40,78; C 43,74; H 3,04.

Acetamidemetilenmalonitrile.

$$CH_3 - CO - NH - CH : C : (CN)_2$$

Si ottiene per riscaldamento a bagno d'olio a circa 140° di un miscuglio di quantità equimolecolari di etossimetilenmalonitrile ed acetamide fino a che non si libera più alcool.

Dal liquido fuso, di color rosso cupo, per raffreddamento e col riposo, si separano dei grossi cristalli lunghi, prismatici, incolori che costituiscono il prodotto della reazione e che, separato e spremuto, cristallizza dall'acqua in piccoli aghi bianchi che si alterano alla luce e che fondono a 134°.

È solubile in alcool, etere, etere acetico; poco solubile in acqua, pochissimo in xilolo e toluolo; insolubile in ligroina, etere di petrolio, benzolo.

Gr. 0,0390 di sostanza diedero cc. 11 di N a 26° e 763 mm.

Gr. 0,2211 di sostanza diedero gr. 0,4298 di CO_2 e gr. 0,0778 di H_2O.

Calcolato per $C_8H_5ON_3$:	N % 31,11;	C % 53,33;	H % 3,70.
Trovato :	N 31,47;	C 53,02;	H 3,91.

Fenilidrazidometilenmalonitrile.

$$C_6H_5 - NH_2 - NH - CH : C : (CN)_2$$

Si sciolgono gr. 2 di etossimetilenmalonitrile in etere e si aggiunge, a poco a poco, una soluzione eterea di fenilidrazina nella quantità calcolata.

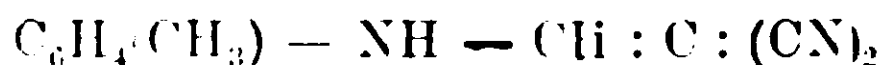
La soluzione si colora dapprima in giallo che va diventando sempre più intenso con l'ulteriore aggiunta di fenilidrazina; contemporaneamente si riscalda. Per svaporamento dell'etere, rimane un olio rosso che col riposo si rapprende in massa cristallina compatta che, cristallizzata dall'acqua, coll'aggiunta di carbone animale, si separa sotto forma di squamette splendenti, gialle aranciate che fondono a 136°, solubili in alcool etilico, metilico, benzolo, toluolo; poco solubili in acqua e in ligroina.

Gr. 0,0840 di sostanza diedero cc. 23,2 di N a 25° e 762 mm.

Gr. 0,1523 di sostanza diedero gr. 0,3612 di CO_2 e gr. 0,0649 di H_2O.

Calcolato $C_{10}H_8N_4$:	N % 30,43;	C % 65,21;	H % 4 34.
Trovato :	N 30,79;	C 64,77;	H 4,73.

Paratoluidometilenmalonitrile.

$$C_6H_4(CH_3) - NH - CH : C : (CN)_2$$

A gr. 2 di etossimetilenmalonitrile disciolto in etere, si aggiunge la quantità calcolata di paratoluidina disciolta pure in etere. Per sfregamento delle pareti del recipiente si separa tosto un abbon-

dante precipitato bianco costituito di piccoli aghi setacei; si aggiunge ancora un altro poco di etere e si filtra.

Il prodotto, così ottenuto cristallizza in finissimi aghi dall'alcool metilico, solubili in alcool etilico, insolubili in etere, acqua, benzolo, toluolo.

Riscaldato a 260° imbrunisce senza fondere.

Gr. 0,1379 di sostanza diedero cc. 29 di N a 26° e 756,8 mm.

Gr. 0,1441 di sostanza diedero gr. 0,3790 di CO_2 e gr. 0,0696 di H_2O.

Calcolato per $C_{11}H_9N_3$:	N % 22,95;	C % 72,13;	H % 4,92.
Trovato :	N 23,21;	C 71,73;	H 5,37.

Palermo. Istituto di Chimica Generale.

Composti del nichel monovalente

Nota di I. BELLUCCI e R. CORELLI

Intorno ai composti del nichel monovalente si trovano nella letteratura chimica ben poche notizie, riferibili sopratutto al sottossido Ni_2O ed al sottosolfuro Ni_2S, la cui esistenza, specialmente del primo, non è dimostrata con sufficiente sicurezza [1].

[1] Le notizie che si hanno in proposito possono così riassumersi:

a) *Sottossido* Ni_2O. — Prenderebbe origine:

1°) arroventando il nichel all'aria, come massa spugnosa, la quale, essendo attirata da un magnete, è con probabilità una miscela di Ni con NiO;

2°) riducendo l'ossido di nichel con ossido di carbonio a 420°, ciò che è in contrasto col fatto che già a 400° l'ossido di carbonio riduce l'NiO a nichel metallico;

3°) mantenendo l'ossido NiO a 210°-214° in corrente d'idrogeno. A proposito di quest'ultimo metodo va notato che recentemente Senderens e Aboulenc (Bullet. (4), *11*, 645 [1912]) hanno affermato che tale formazione dell'Ni_2O è più che altro da attribuirsi a casi fortuiti di arresto nella marcia della riduzione.

b) *Sottosolfuro* Ni_2S. — Prenderebbe origine:

1°) riducendo il solfato di nichel con idrogeno o con zolfo al calor rosso;

2°) fondendo insieme solfato di nichel, carbonato di potassio e zolfo;

3°) trattando il nichel con vapori di solfuro di carbonio al rosso bianco;

4°) dissociando il solfuro NiS alla temperatura dell'arco elettrico.

Bornemann studiando termicamente il sistema nichel-zolfo (Metall. *5*, 13 [1908]; *7*, 667 [1910]) non ha avuto alcun accenno al composto Ni_2S.

c) Hollard (Bullet. *31*, 67 [1904]) ha inoltre trovato che l'elettrolisi del solfato di nichel può dar luogo ad un rendimento in nichel molto superiore a quello previsto in base all'equivalente elettrochimico del nichel bivalente, il che condurrebbe ad ammettere nel bagno elettrolitico l'esistenza del solfato nicheloso SO_4Ni_2.

La ricerca e lo studio dei composti monovalenti del nichel assume pertanto una notevole importanza, non tanto per l'interesse che può offrire una nuova forma d'ossidazione di tale metallo, quanto e specialmente nei riguardi del sistema periodico, ove il nichel. malgrado il peso atomico sfavorevole, viene giustamente mantenuto in immediata vicinanza del rame, che ha per l'appunto la forma monovalente nettamente sviluppata. Da un sicuro accertamento della forma monovalente del nichel, risulterebbe infatti sempre più evidente il carattere di transizione tra l'ottavo ed il primo gruppo del sistema periodico, mentre nello stesso tempo apparirebbero sempre più strette le analogie numerose esistenti già tra il rame ed il nichel.

Nell'intento di portare un contributo a tale questione noi abbiamo ripreso in esame il comportamento caratteristico, noto già da tempo, che offrono le soluzioni dei nichelocianuri $NiCy_4R^1_2$ di fronte ad alcuni agenti riducenti. Contrariamente alle conclusioni tuttora dominanti cui erano pervenuti nel passato alcuni sperimentatori in riguardo a tale processo di riduzione, noi siamo giunti a precisare che trattasi nel caso speciale della formazione di cianosali del nichel monovalente, ossia della comparsa della forma monovalente del nichel in maniera nettamente pronunciata.

Parte storica.

G. Papasogli ([1]) fin dal 1879 aveva osservato che una lamina di zinco immersa in una soluzione di nichelocianuro potassico $NiCy_4K_2$, si ricopre subito o quasi subito di piccole bollicine che man mano vanno moltiplicandosi formando un notevole sviluppo gassoso; sulla lamina si deposita contemporaneamente del nichel allo stato polveroso nero. e si producono attorno ad essa delle dense nubi formate da un liquido rosso intenso, dimodochè a poco a poco tutta la soluzione risulta colorata in rosso sangue. Lo stesso autore ha osservato che tale colorazione rossa può anche ottenersi al catodo (di zinco od alluminio), qualora si elettrolizzi in tubo ad U una soluzione di nichelocianuro. Cessando l'azione riducente, il liquido rosso esposto all'aria torna più o meno rapidamente al colorito giallognolo dell'originario nichelo-cianuro; è appunto a causa di questa grande alterabilità della soluzione rossa che Papasogli non è riuscito ad iso-

([1]) Gazz. Chim. Ital., *9*, 509 [1879].

lare da essa alcun composto, limitandosi a supporre, com'era logico, che la colorazione stessa dipendesse da un nuovo composto cianurato del nichel, originatosi per riduzione del nichelocianuro $NiCy_4K_2$, sotto l'influenza dell'idrogeno nascente.

Sottoponendo agli stessi mezzi di riduzione altri cianuri doppi o complessi, tra cui il cobalto-cianuro potassico $CoCy_6K_4$, il Papasogli non ha in alcun caso notato accenno di colorazione rossa. Egli ha quindi ritenuto tale colorazione come specifica del nichel, e l'ha anzi utilizzata per riconoscere piccole quantità di questo elemento (financo $^1/_2$ mgr.) in presenza di un eccesso di cobalto.

Nel 1893 T. Moore [1] riprese in esame la reazione suddetta, notando anzitutto che la colorazione rossa nella soluzione del nichelocianuro può essere prodotta anche da altri riducenti come cloruro stannoso in soluzione alcalina, amalgama di sodio, zinco ricoperto di uno strato di rame od argento. Moore, ripetendo l'esperienza di Papasogli, ha preferito l' impiego dell'amalgama di sodio, operando la riduzione in atmosfera d' idrogeno. Egli notò che la soluzione ridotta perdeva il colore rosso oltrechè per opera dell'ossigeno atmosferico, più rapidamente per opera di ossidanti quali le soluzioni di H_2O_2, $KMnO_4$, $Cr_2O_7K_2$, ecc., e con diversi reattivi dava dei precipitati totalmente differenti da quelli dell'ordinario nichelocianuro $NiCy_4K_2$. Così ad esempio:

con soluzione di nitrato d'argento (in presenza di ammoniaca o di cianuro potassico) un precipitato nero pesante di argento metallico ;

con soluzione di nitrato di bismuto un precipitato nero;

con soluzione di anidride arseniosa un precipitato bruno intenso;

con soluzione di cloruro mercurico un precipitato grigio:

con soluzione di cloruro d'oro una lenta riduzione.

Da queste reazioni si deduce facilmente che la soluzione rossa è dotata di un forte potere riducente, in accordo del resto con la maniera della sua formazione. Utilizzando il potere riducente che essa esercita sovra una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento, ovvero determinando direttamente per via gasometrica l'ossigeno che assorbe, Moore è giunto alla conclusione che nella soluzione rossa è

[1] Chem. News., *68*, 295 [1893]; *71*. 81 [1895].

contenuto un composto del nichel del tipo Ni_3X_2, inferiore cioè alla forma NiX. Lo stesso Moore bollendo la soluzione rossa con cloruro di ammonio ha ottenuto un precipitato nero, fortemente magnetico, al quale ha assegnato la formola Ni_3O, H_2O, cioè quella di un sottossido dello stesso tipo Ni_3X_2.

Quasi contemporaneamente al Moore, il Reitzenstein [1] occupandosi dell'argomento, ha trovato che anche l'idrossilamina in soluzione alcalina produce una colorazione rossa quando venga messa a reagire con la soluzione del nichelocianuro potassico $NiCy_4K_2$ o addirittura col cianuro nicheloso $NiCy_2$ sospeso in acqua. Il Reitzenstein non ha però ottenuto dalle sue analisi risultati concordanti, ed ha concluso che le formole stabilite dal Moore avevano ancora bisogno di essere confermate.

Malgrado quest'ultima affermazione del Reitzenstein, i risultati ottenuti dal Moore, con la relativa formola Ni_3X_2, sono riportati nei più pregevoli e recenti trattati ed anche in alcune memorie di autori che hanno avuto in seguito occasione di osservare la caratteristica soluzione rossa nel nichel [2].

PARTE SPERIMENTALE

Le riduzioni che noi abbiamo compiuto sopra le soluzioni di nichelocianuro-potassico $NiCy_4K_2$ [3] venivano effettuate nel modo seguente:

La soluzione del nichelocianuro si poneva entro una buretta graduata da 50 cc. (munita inferiormente di rubinetto smerigliato) fino a raggiungere circa un terzo dell'altezza; la buretta portava superiormente un tappo a due fori, per l'uno dei quali passava un tubo adduttore che si prolungava alquanto entro di essa, e per l'altro un tubo affilato di sfogo. Si aveva così modo di mantenere entro la buretta una continua corrente d'idrogeno. La riduzione si compieva a temperatura ordinaria, aggiungendo successivamente un forte eccesso di amalgama di sodio in piccoli pezzi, ed opportunamente agitando. Dopo circa 10 minuti si sospendeva l'aggiunta dell'amalgama.

(1) Annalen. *282*. 267 [1894].

(2) Vedi ad es.: K. A. Hoffmann e Küspert (Zeitschr. Anorg. Chem., *15*. 204 [1897]); Hayek (Zeitschr. Anorg. Chem., *39*. 240 [1904]).

(3) Il nichelocianuro impiegato nelle nostre ricerche proveniva dalla Ditta Kahlbaum ed era stato da noi ricristallizzato.

si lasciava subito scolare completamente il mercurio attraverso il rubinetto. e quindi immergendo la punta della buretta entro il liquido reattivo destinato alle determinazioni ossidimetriche, si prelevava un determinato volume della soluzione ridotta. Ci siamo assicurati che in tali condizioni non ha luogo una formazione sensibile di amalgama di nichel nè del mercurio passa in soluzione nel liquido rosso cianurato. Questa favorevole circostanza ci ha permesso di accelerare le nostre esperienze compiendo le riduzioni sopra soluzioni di nichelocianuro a titolo esattamente determinato in nichel, titolo che veniva frequentemente controllato, anche dopo la riduzione.

Abbiamo creduto opportuno di ripetere anzitutto i dosaggi eseguiti dal Moore (loc. cit.) in base ai quali, come sopra è ricordato, egli è giunto a stabilire nella soluzione rossa la presenza di composti del tipo Ni_3X_2. I dosaggi del Moore, come si è detto, si basavano:

1°) sulla riduzione di una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento;

2°) sulla determinazione gasometrica dell'ossigeno assorbito.

È necessario intrattenerci brevemente sopra questi due metodi.

I. *Riduzione della soluzione ammoniacale di nitrato d'argento* — Moore poneva una certa quantità del liquido rosso entro una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento; filtrava il precipitato nero così prodottosi e lo pesava dopo lavaggi successivi con ammoniaca, iposolfito sodico ed acqua. Nel filtrato determinava il nichel, stabilendo così il rapporto Ag : Ni ossia O : Ni. Operando in tal modo egli ha trovato che un grammi-atomo di nichel (gr. 58,7) consumava le seguenti quantità di ossigeno per ritornare alla forma bivalente:

	Trovato				Calcolato per		
	I	II	III	IV	NiX	Ni_6X_5	Ni_3X_2 (Moore)
Ossigeno	9,80	9,15	9,53	8,55	8	9,33	10,66

Media = 9,26

Come vedesi i risultati di Moore starebbero ad indicare che la riduzione del nichelocianuro si è spinta oltre la forma monovalente del nichel, giacchè per ripassare alla forma bivalente, un grammi-atomo di nichel avrebbe consumato più di 8 gr., ossia più di un grammo-equivalente di ossigeno (in media gr. 9.26). Il consumo

di ossigeno trovato dal Moore per mezzo della riduzione del nitrato d'argento, è però intermedio tra quello richiesto dalla formola NiX e da quella Ni_3X_2 da lui stabilita; *è più vicino alla prima di queste formole che all'ultima*, e corrisponde approssimativamente, come abbiamo calcolato, ad una forma di ossidazione Ni_6H_5.

Il Moore non accenna affatto alle condizioni sperimentali in cui egli ha agito durante tali dosaggi, vale a dire alla concentrazione del reattivo argentico e specialmente alle quantità di ammoniaca che influenzano invece grandemente i risultati del dosaggio.

Noi abbiamo anzitutto osservato che una soluzione di cianuro potassico aggiunta ad una ammoniacale di nitrato d'argento, precipita in laminette bianche splendenti un cianuro d'argento ammoniacale, solubile in acqua calda, nella soluzione di tiosolfato sodico ed in grande eccesso di ammoniaca. Tale precipitato prende origine in quantità più o meno rilevante anche quando si aggiunge la soluzione rossa del nichel al reattivo argentico ammoniacale, e viene in tal caso a mescolarsi intimamente con la massa grigio-nerastra dell'argento ridotto. Puo perciò accadere che tale composto non venga completamente asportato con i diversi lavaggi, e restando in parte mescolato con l'argento, porti naturalmente ed avere un peso maggiore di quest'ultimo. Và inoltre notato che con un limitato impiego di ammoniaca noi abbiamo quasi sempre riscontrato una presenza non trascurabile di nichel nell'argento precipitato, mentre d'altra parte c'è la probabilità che un poco dell'argento precipitato in polvere finamente divisa venga sciolto dal cianuro alcalino presente.

Nelle prove da noi eseguite abbiamo constatato che impiegando una soluzione di nitrato d'argento con debole eccesso di ammoniaca si ottengono, malgrado accurati lavaggi, delle quantità di argento ridotto, oscillanti, ma in generale superiori a quelle trovate anche dallo stesso Moore. Le condizioni più favorevoli abbiamo trovato consistere nell'impiego di una quantità di sale di argento poco superiore a quella calcolata come necessaria per la completa ossidazione della soluzione rossa ed in una quantità di ammoniaca fortemente eccedente: nel qual caso si nota pochissima o nessuna formazione delle laminette cristalline del composto ammoniacale ciano-argentico.

Riportiamo qui sotto i risultati da noi ottenuti in taluni saggi nei quali il precipitato d'argento venne lavato prima con acqua calda, poi ripetutamente con soluzione di tiosolfato, e di nuovo con acqua.

Per ogni saggio fu adoperato un reattivo argentico contenente 3 gr. di NO_3Ag, 30 cc. di acqua e 100 cc. di soluzione concentrata di ammoniaca; vennero impiegati ogni volta cc. 10 della soluzione rossa di nichelocianuro ridotto, contenente gr. 0.008825 di nichel per cmc.:

	Trovato				Calcolato per	
	I	II	III	IV	NiX	Ni_3X_2 (Moore)
Ag	0,1585	0,1378	0,1442	0,1610	0,1623	0,2164
O corrisp.	0,01175	0,01022	0,01070	0,01193	0,01202	0.01603

e riferendoci ad un grammi-atomo di nichel (gr. 58,7) si ha:

	Trovato				Calcolato per	
	I	II	III	IV	NiX	Ni_3X_2 (Moore
O	7,82	6,80	7,12	7,94	8	10,66

Le quantità d'argento da noi pesate, benchè poco concordanti tra loro, sono taluna vicinissima, taluna vicina a quella richiesta per la forma NiX, *senza mai superarla.* Adoperando invece un reattivo argentico con minore eccesso di ammoniaca, abbiamo ottenuto dei pesi maggiori di argento ed in un caso anche al disopra dei risultati ottenuti dallo stesso Moore (precisamente gr. 9,9 di ossigeno per 58,7 di nichel). In tali prove s'era però abbondantemente formato il composto cristallino argentico-ammoniacale e l'argento precipitato conteneva quantità non trascurabili di nichel.

Da tutto l'insieme appare evidente che deve risiedere, per le ragioni suesposte, in un impiego insufficiente di ammoniaca la causa per cui Moore ha trovato quantità di argento superiori a quelle da noi riscontrate adoperando un forte eccesso di ammoniaca.

Nel caso speciale possiamo asserire che questo metodo fondato sulla riduzione del sale di argento, ha in sè delle cause tali di errore da nan potersi utilizzare, come invece ha fatto il Moore, per un dosaggio ossidimetrico rigoroso, ma da fornire tutto al più risultati approssimativi; perde ogni valore di fronte ad altri metodi che noi abbiamo trovato offrire invece, come sotto vedremo, la massima sicurezza e rapidità.

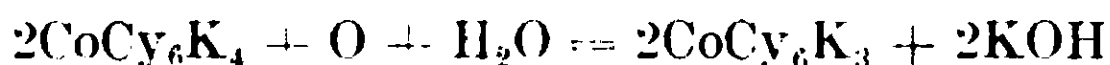
II. *Determinazione gasometrica dell'ossigeno assorbito.* — Introducendo la soluzione rossa ridotta in una buretta contenente ossigeno ed agitando, Moore ha determinato il volume di gas che quella consuma per ritornare al primitivo colore giallognolo del nichelocianuro $NiCy_4K_2$. Riferendosi ad un grammo-atomo di nichel (gr. 58,7) Moore ha trovato i seguenti risultati :

	Trovato					Calcolato per	
	I	II	III	IV	V	NiX	Ni_3X_2(Moore)
O	10,61	10,24	10,77	10,51	10,48	8	10,66

I valori trovati dal Moore e qui riportati sono notevolmente superiori a quelli da lui ottenuti col metodo argentico (media : gr. 9,26 di ossigeno) ed in realtà ben concordanti col consumo di ossigeno richiesto dalla formola Ni_3X_2 ammessa appunto da tale autore.

Queste determinazioni gasometriche presentano però una grave causa di errore sfuggita al Moore, per cui non possono prestarsi allo scopo a cui questi le aveva destinate. È necessario che ci soffermiamo brevemente per delucidare questo punto.

Prendiamo di mira il comportamento che offrono di fronte all'ossigeno gasoso alcuni cianosali di altri metalli, facilmente ossidabili all'aria a somiglianza del cianosale rosso del nichel di cui ci stiamo occupando, e fissiamo senz'altro le idee sul cobalto-cianuro potassico $CoCy_6K_4$. Questo sale per trasformarsi in cobalti-cianuro $CoCy_6K_3$ dovrebbe consumare per ogni grammi-molecola un grammi-equivalente di ossigeno giusta l'equazione :

$$2CoCy_6K_4 + O + H_2O = 2CoCy_6K_3 + 2KOH$$

In una brevissima Nota, pubblicata contemporaneamente alle sue ricerche intorno alla riduzione del nichelocianuro, lo stesso Moore [1] per primo ha osservato che in tale ossidazione viene invece assorbita una quantità di ossigeno gasoso superiore a quella teorica. Riferendosi ad un grammi-atomo di cobalto (gr. 59) egli ottenne infatti i seguenti valori :

	Trovato			Calcolato per CoX_2
	I	II	III	
Ossigeno	10,72	10,65	10,74	8

Moore ha inoltre notato che la quantità di ossigeno assorbita da una soluzione di cobalto-cianuro è variabile ed aumenta, se vi è pre-

[1] Chemical News. 68. 295 (1893).

sente un eccesso di alcali, fino ad un massimo da lui osservato in gr. 13,72 per un grammi-atomo di cobalto. Osservò anche che la soluzione del cobalti-cianuro, dopo l'ossidazione, svolgeva per riscaldamento ossigeno, concludendo che in tale processo probabilmente si formava insieme all'ordinario cobalti-cianuro $CoCyK_3$, un cobalticianuro, più labile, di forma superiore a quella CoX_3.

Il comportamento del cobalto-cianuro potassico di fronte all'ossigeno gasoso è stato più tardi ripreso in esame da Manchot ed Herzog [1], i quali sono giunti a stabilire che l'assorbimento dell'ossigeno può spingersi anche al disopra di quanto aveva trovato Moore, e precisamente fino ad un grammi-atomo di ossigeno per una grammimolecola di cobalto-cianuro, cioè fino al doppio della quantità teorica richiesta per l'ossidazione a cobalti-cianuro. Questi AA. fecero in pari tempo l'interessante constatazione che nella soluzione del cobalti-cianuro, dopo l'assorbimento dell'ossigeno gasoso, vi era *presenza di acqua ossigenata,* in quantità variabile a seconda soprattutto della velocità con cui si era compiuto il processo d'ossidazione. Rimaneva in tal modo chiarito il consumo di ossigeno al disopra della quantità teorica.

Noi abbiamo ripetute le prove gasometriche eseguite dal Moore, facendo assorbire ossigeno gasoso dalla soluzione rossa cianurata del nichel ed abbiamo constatato realmente assorbimenti di ossigeno superiori al rapporto di un grammo-equivalente di ossigeno per un grammi-atomo di nichel; però nella soluzione che ha assorbito ossigeno, abbiamo riscontrata nettissima la *presenza di acqua ossigenata.*

In perfetta analogia col comportamento notato da Manchot ed Herzog (loc. cit.) per il cobalto-cianuro, anche nel nostro caso la quantità di acqua ossigenata che si forma è sovratutto in funzione della velocità con cui si compie l'ossidazione (vale a dire a seconda che si agiti o no la soluzione rossa nell'atmosfera di ossigeno).

Non crediamo qui opportuno di fermarci a ricordare le interpretazioni che si sono date finora per spiegare questa formazione dell'acqua ossigenata nel caso del cobalto-cianuro [2] ed in casi consimili; per il nostro scopo è sufficiente aver dimostrato che anche la

[1] Ber., 33, 1742 (1900).

[2] Manchot ed Herzog, Zeit. anorg., 27, 397 (1901); Engler, B. 33. 1907. Vedi anche una recentissima Nota di Colin e Sénéchal [Compt. Rend. *156*, 625 (1913)] *sulla ossidazione dei complessi cobalto-organici.*

soluzione rossa del nichel subisce un processo di perossidazione più o meno intensa per opera dell'ossigeno gasoso, e quindi perde ogni valore una determinazione ossidimetrica basata, come ha fatto il Moore, sopra questo metodo.

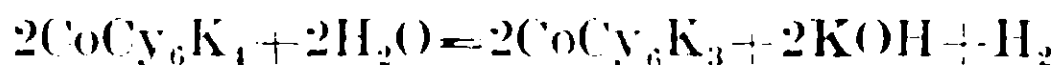
È in verità strano che Moore, il quale è stato il primo a notare lo straordinario assorbimento di ossigeno gasoso da parte del cobalto-cianuro $CoCy_6K_4$, non abbia pensato che qualcosa di simile poteva accadere nel caso del nichelocianuro, e così, come egli era giunto ad ammettere la formazione parziale di un cobalti-cianuro superiore alla forma CoX_3, ben poteva supporre, per l'intima analogia delle due reazioni, la formazione parziale di un nichelocianuro superiore alla forma NiX_2, senza ricorrere ad abbassare il grado di ossidazione del nichel ad Ni_3X_2, cioè al disotto della forma monovalente.

Con quanto abbiamo sopra esposto appaiono dunque ben chiare le cause per cui non può accettarsi la formola Ni_3X_2 stabilita dal Moore.

Ci siamo quindi messi alla ricerca di altri metodi ossidimetrici che potessero dare una sicura misura dello stato di ossidazione che possiede il nichel nella soluzione rossa cianurata e diamo appunto qui sotto un ragguaglio di quelli da noi prescelti, insieme ai risultati ottenuti.

I. Per un'antica osservazione di Zwenger [1] è noto che le soluzioni di cobalto-cianuro $CoCy_6K_4$, specialmente concentrate, lasciano lentamente svolgere idrogeno anche a temperatura ordinaria.

Manchot ed Herzog (loc. cit.) hanno determinato quantitativamente l'idrogeno che si svolge in questo processo ed hanno trovato che per una grammi-molecola $CoCy_6K_4$ si svolge una quantità di idrogeno corrispondente ad un grammi-atomo, secondo l'equazione:

$$2CoCy_6K_4 + 2H_2O = 2CoCy_6K_3 + 2KOH + H_2$$

in completo accordo col passaggio del cobalto dalla forma bivalente alla trivalente.

La soluzione rossa proveniente dal nichelocianuro ridotto svolge parimenti idrogeno anche a temperatura ordinaria, dando in maniera più intensa lo stesso fenomeno offerto dal cobalto-cianuro; riscaldando in atmosfera inerte, lo sviluppo d'idrogeno diventa più rapido e termina con la scomparsa del colorito rosso della soluzione.

[1] Annalen. *62*, 163 (1847)

Approfittando di ciò noi abbiamo misurato la quantità d'idrogeno che poteva svolgersi a caldo da un determinato volume della soluzione rossa del nichel, ed abbiamo adoperato a tale scopo una disposizione simile a quella Schulze-Tiemann per la determinazione gasometrica dell'acido nitrico, avendo naturalmente cura che la soluzione rossa in esame non venisse mai a contatto con l'aria atmosferica. La soluzione rossa (10 cc. per ogni esperienza) si faceva cadere sopra una massa notevole di acqua in ebollizione (circa $^1/_2$ litro). Nelle prove da noi eseguite, pur essendo il processo di ossidazione molto più celere perchè in soluzione diluita, per la completa scomparsa del colore rosso è occorsa un'ebollizione di $^3/_4$ d'ora, come presso a poco hanno trovato Manchot ed Herzog necessario per l'analoga ossidazione del cobalto-cianuro.

Vennero da noi eseguite due prove, impiegando rispettivamente 10 cm. di una soluzione rossa contenente gr. 0,009041 di nichel per cmc.:

	I	II	Calcolato per NiX
Idrogeno (a 0° e 760 mm.)	cc. 17,8	cc. 17,6	cc. 17,14

Le quantità d'idrogeno svoltesi concordano con quelle richieste per il passaggio da NiX ad NiX_2 e costituiscono una prima prova che nella soluzione rossa è contenuto un composto del nichel monovalente.

II. Dalle determinazioni ossidimetriche che potevano compiersi sulla soluzione rossa ridotta erano naturalmente da escludersi tutte quelle che avrebbero spinto l'ossidazione anche all'acido cianidrico, come ad es. le ossidazioni con soluzioni titolate di $KMnO_4$, $Cr_2O_7K_2$, ecc.

Abbiamo trovato corrispondere molto bene allo scopo una soluzione di jodio, che mentre ossida istantaneamente la soluzione rossa, rimane col titolo inalterato, nelle condizioni da noi sperimentate, tanto in presenza del nichelocianuro $NiCy_4K_2$, come del cianuro potassico.

Abbiamo infatti eseguito delle determinazioni ossidimetriche, adoperando una soluzione decinormale di jodio.

La soluzione rossa ridotta si faceva scolare dalla buretta entro un eccesso della soluzione di jodio; agitando, istantaneamente il liquido diveniva incoloro; si acidificava con acido cloridrico diluito, e si titolava quindi l'eccesso di jodio con soluzione di tiosolfato. Al termine della determinazione rimaneva in sospensione il cianuro nicheloso $NiCy_2$ in piccoli fiocchi di color verde-pallido.

Per ogni saggio venivano impiegati cc. 10 di soluzione rossa; le concentrazioni delle soluzioni iniziali di nichelocianuro $NiCy_4K_2$, preparate le une indipendentemente dalle altre, oscillavano tra il 2 % ed il 5 %.

a)

Soluz. di $NiCy_4K_2$ (circa al 2 %) contenente gr. 0,004201 Ni per cc.

	Trovato				Calcolato per NiX
	I	II	III	IV	
Ossigeno	0,00592	0,00575	0,00575	0,00588	0,00572

riferendosi ad un grammi-atomo di Ni:

Ossigeno	8,27	8,03	8,03	8,21	8

b)

Soluz. di $NiCy_4K_2$ (circa al 4 %) contenente gr. 0,008672 Ni per cc.

	Trovato				Calcolato per NiX
	I	II	III	IV	
Ossigeno	0,01152	0,01150	0,01154	0.01154	0,01182

riferendosi ad un grammi-atomo di Ni:

Ossigeno	7.80	7,78	7.81	7,81	8

c)

Soluz. di $NiCy_4K_2$ (circa al 5 %) contenente gr. 0,01070 Ni per cc.

	Trovato		Calcolato per NiX
	I	II	
Ossigeno	0,01441	0,01441	0,01458

riferendosi ad un grammi-atomo di Ni:

Ossigeno	7,91	7,91	8

I risultati ottenuti nei dosaggi jodometrici ora riportati dimostrano chiaramente che nella soluzione rossa è contenuto un composto del nichel monovalente, in accordo colle precedenti determinazioni gasometriche dell'idrogeno.

III. Abbiamo voluto controllare queste determinazioni jodometriche anche con dosaggi ossidimetrici eseguiti per mezzo di una soluzione titolata di acqua ossigenata.

Si aggiungeva come sopra la soluzione rossa all'acqua ossigenata a titolo noto e si dosava l'eccesso di quest'ultima jodometricamente. Va

notato che a temperatura ordinaria l'acqua ossigenata diluita non ossida la soluzione rossa con la rapidità istantanea dello jodio, ma occorre per far scomparire il colorito rosso di agitare un poco.

Soluz. di $NiCy_4K_2$ (circa al 4 %) contenente gr. 0,008672 Ni per cc.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per NiX
Ossigeno	0,01168	0,01146	0,01182
riferendosi ad un grammi-atomo di Ni:			
Ossigeno	7.90	7,75	8

Data la concordanza dei risultati ottenuti coi tre metodi analitici ora ricordati, ci è sembrato superfluo istituire in proposito altre determinazioni analitiche, risultando da essi concordemente provato che nella soluzione rossa derivante dalla riduzione del nichelocianuro $NiCy_4K_2$ esiste un composto o meglio un cianosale del nichel monovalente.

Isolamento del cianosale rosso $NiCy_3K_2$.

Appariva interessante di isolare questo cianosale del nichel monovalente per poterne stabilire il tipo NiCy,xKCy e paragonarlo con quelli numerosi dei cuprocianuri, derivati cioè dal rame monovalente coi quali, per le ragioni accennate in principio di questa Nota, interessava sovrattutto stabilire dei confronti.

Nessuno degli AA. (Papasogli, Moore, Reitzenstein, Hayek) che si sono occupati di tale argomento, è riuscito ad isolare dalla soluzione il composto cianurato rosso. In verità questo problema non si presentava a priori sotto un aspetto facile, data la grande ossidabilità di tale composto che si sarebbe dimostrata certamente maggiore quando questo si fosse isolato dalla soluzione e privato quindi dell'eccesso di alcali derivante dalla sua preparazione. Noi siamo giunti tuttavia ad isolare questo cianosale precipitandolo opportunamente dalla sua soluzione acquosa per aggiunta di alcool.

L'operazione si compieva entro un imbuto a robinetto di forma cilindrica, nell'interno del quale si manteneva costantemente un'atmosfera di idrogeno. Si adoperava una soluzione acquosa di nichelocianuro $NiCy_4K_2$ (10-15 cmc.), satura a temperatura ordinaria e si procedeva alla riduzione nel modo già descritto, impiegando un ec-

cesso di amalgama di potassio al 3 %. Completata la riduzione si lasciava scolare il mercurio dal robinetto e si aggiungeva alla soluzione rosso-scura un notevole eccesso di alcool (30-40 cmc.), agitando quindi vivamente. In tal modo precipitava una sostanza di color rosso-cupo, la quale rimaneva in massima parte aderente alle pareti interne del recipiente. In grazia di quest' ultima favorevole circostanza, si lasciava scolare completamente il liquido acquoso-alcoolico, divenuto quasi incoloro, e si lavava per tre o quattro volte con rinnovate quantità di alcool al 90 % il precipitato rosso sempre aderente alle pareti. Durante tutte queste operazioni eseguite con una certa rapidità si aveva naturalmente cura di mantenere nel miglior modo un ambiente di gas inerte entro il recipiente.

La sostanza rossa così isolata e lavata, portata al contatto dell'aria si altera molto rapidamente, come lo mostra il quasi subitaneo cambiamento del suo colore, ed in modo tale da non potersi praticamente conservare e ridurre allo stato di secchezza. Si scioglie in pochissima acqua rigenerando una soluzione di colore rosso intenso che esposta all'aria si va decolorando mentre parte del nichel precipita sotto forma di idrato NiO,aq ed il rimanente permane in soluzione ossidato a nichelocianuro $NiCy_4K_2$. Tale processo di ossidazione avviene più rapidamente a caldo.

Questa grande alterabilità del composto rosso non ostacolava del resto lo scopo che volevamo raggiungere, giacchè per stabilire il tipo di cianosale NiCy.xCyK non occorreva avere un prodotto secco. Appena precipitato e ben lavato con alcool il cianosale rosso venne in quantità qualsiasi disciolto in acqua entro lo stesso imbuto a robinetto e fatto subito effluire entro un eccesso di soluzione titolata di jodio: dosando il nichel dopo la prova volumetrica risultò che per ogni grammi-atomo di nichel veniva consumato un grammi-atomo di jodio, rimanendo così provato che durante la precipitazione ed i lavaggi eseguiti nel modo sopra indicato il cianosale rosso non aveva sofferto ossidazioni sensibili.

Altre preparazioni del cianosale rosso eseguite nel modo ora descritto si utilizzarono per precisare in esso i rapporti Ni : Cy : K. Una quantità qualsiasi del prodotto isolato veniva riportata in soluzione acquosa, addizionata di una piccola quantità di acqua ossigenata e precipitata con un eccesso di soluzione di nitrato di argento, acidificando poi con acido nitrico. Raccolto il cianuro di argento si

toglieva nel filtrato l'eccesso dell'argento per aggiunta moderata di acido cloridrico, compiendo nel nuovo filtrato la determinazione del nichel e del potassio. Si ottennero in tal modo i seguenti risultati sopra due prodotti di diversa preparazione.

1. A gr. 0,9388 CNAg corrisposero gr. 0,1331 Ni e gr. 0,3624 ClK.
2. A gr. 0,6086 CNAg » gr. 0,0904 Ni e gr. 0,2552 ClK.
3. A gr. 0,9054 CNAg » gr. 0,1248 Ni e gr. 0,3490 ClK.

Da questi dati si desumono i seguenti rapporti atomico-molecolari:

	Ni	CN	K
I.	1	3,09	2,15
II.	1	2,95	2,22
III.	1	3,18	2,20

Come vedesi, questi dati, considerando le difficoltà inerenti all'isolamento del prodotto, corrispondono con quelli

1 Ni : 3 CN : 2 K

per cui si deduce che la formula del cianosale rosso è NiCy,2CyK ossia $NiCy_3K_2$. Riducendo adunque in soluzione acquosa con amalgama di sodio il nichelocianuro $NiCy_4K_2$, riferibile al nichel bivalente, si genera una soluzione rossa più o meno intensa dovuta alla formazione del cianosale $NiCy_3K_2$, riferibile al nichel monovalente.

È interessante osservare che questo nuovo cianosale trova l'analogo $CuCy_3K_2$ fra i tipi di cuprocianuri fin qui descritti per il rame monovalente.

La soluzione del cianosale rosso $NiCy_3K_2$, a somiglianza di quella del cianosale giallo $NiCy_4K_2$, non precipita per aggiunta di solfuro di ammonio.

Se si acidifica la soluzione del cianosale $NiCy_3K_2$, quale direttamente proviene dal processo di riduzione, precipita in fiocchi una sostanza di colore rosso-aranciato, mentre il liquido soprastante si decolora completamente. Questo precipitato lasciato in seno al liquido, a contatto dell'aria, lentamente si ossida, trasformandosi nel cianuro $NiCy_2$, con che il suo colore da rosso-aranciato passa gradatamente al verde-pallido caratteristico di quest'ultimo cianuro; per aggiunta di ossidanti tale trasformazione avviene istantaneamente (es. con soluz. di jodio) o con grande rapidità (es.soluz. di H_2O_2).

Si scioglie nella soluzione di cianuro potassico rigenerando la soluzione rossa, dalla quale ultima acidificando può nuovamente precipitarsi; da tutto l'insieme non può quindi sorgere dubbio che esso rappresenti il cianuro NiCy.

Precipitata, raccolta alla pompa e lavata (compiendo tutte queste operazioni in ambiente di idrogeno) questa sostanza fioccosa rossa si ossida a vista d'occhio, ricoprendosi subito di una patina verdastra [1].

Per evitare tanta rapida alterazione, bisognava per scopi analitici utilizzare la sostanza, appena precipitata dalla soluzione del cianosale rosso, senza cioè isolarla dal liquido.

A tal uopo un determinato volume di soluzione cianurata rossa (a titolo esattamente noto in nichel), appena compiuta la riduzione nel modo consueto e separato il mercurio proveniente dall'amalgama, veniva dalla buretta di riduzione fatta effluire entro un eccesso di soluzione titolata di jodio, resa sufficentemente acida per acido cloridrico. In tal modo per azione dell'acido cloridrico precipitava il cianuro rosso che a spese dello jodio ed in presenza dell'acido cianidrico prodottosi, si trasformava istantaneamente nel cianuro verde $NiCy_2$; si titolava poi con tiosolfato l'eccesso dello jodio.

Per ogni saggio furono impiegati 10 cmc. di soluzione rossa.

a)

Soluz. di $NiCy_4K_2$ (circa al 2 %) contenente gr. 0,004201 Ni per cc.

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per NiX
Jodio	0,08965	0,09190	0,09082
riferendosi ad un grammi-atomo di nichel:			
Jodio	125,2	128,4	126,9

b)

Soluz. di $NiCy_4K_2$ (circa al 4 %) contenente gr. 0,008672 Ni per cc.

[1] Alcune preparazioni di questa sostanza si utilizzarono tuttavia per determinarvi il rapporto Ni : Cy. Questo rapporto si trovò oscillante fra quello 1 Ni : 1.36 Cy e quello 1 Ni : 1.61 Cy, ciò che dimostra la grandissima tendenza che ha la detta sostanza, in presenza di acido cianidrico, a ripassare al cianuro $NiCy_2$, malgrado le cautele e la rapidità usate nelle operazioni di isolamento e di lavaggio. Tali rapporti non possono del resto conciliarsi che con la formola NiCy.

	Trovato		Calcolato per NiX
	I	II	
Jodio	0,18416	0,18570	0,18750
riferendosi ad un grammi-atomo di nichel:			
Jodio	124,7	125,7	126,9

La sostanza fioccosa che si precipita acidificando la soluzione rossa del cianosale $NiCy_3K_2$ consuma adunque un grammo-atomo di jodio per ogni grammo-atomo di nichel onde trasformarsi nel cianuro verde $NiCy_2$, in completo accordo con quello che richiede la formula NiCy.

Da quanto abbiamo osservato, considerando i cambiamenti di colore tanto visibili da cui è accompagnata, la riduzione del nichelocianuro potassico in soluzione al 4-5 %, può rappresentare addirittura un'esperienza di scuola, a proposito dei composti del nichel monovalente. La riduzione si compie infatti rapidamente a temperatura ordinaria, aggiungendo successivamente alla soluzione agitata del nichelocianuro, piccoli pezzi di amalgama di sodio; il colore della soluzione passa dal giallognolo al rosso intenso, e quest'ultimo torna nuovamente al giallognolo per semplice agitazione in presenza dell'ossigeno atmosferico, o per l'aggiunta ad es. di poche gocce di acqua ossigenata. In parallelo può ancora mostrarsi che mentre per aggiunta di acidi diluiti la soluzione gialla del comune nichelocianuro $NiCy_4K_2$, lascia precipitare il cianuro verdastro $NiCy_2$, dalla soluzione rossa ottenuta per riduzione precipita il cianuro rosso-aranciato NiCy, di cui si può subito dimostrare la facilissima ossidabilità aggiungendo un pò di acqua ossigenata che lo trasforma rapidamente nel cianuro verdastro $NiCy_2$.

Dalle ricerche che abbiamo sopra esposto e che tuttora stiamo continuando si deducono intanto i fatti seguenti:

1. La colorazione rossa che assumono le soluzioni acquose gialle dei nichelocianuri (es. $NiCy_4K_2$) quando vengano opportunamente sottoposte in ambiente alcalino all'azione dell'idrogeno nascente (nel miglior modo agisce l'amalgama di sodio o di potassio), dipende dalla formazione di cianosali del nichel monovalente. Trattasi cioè del processo di riduzione $NiX_2 \rightarrow NiX$ e non, come finora si credeva erroneamente, della formazione di composti cianurati del tipo Ni_2X_2, inferiori alla forma monovalente.

2. Dalla soluzione rossa che si genera riducendo nel modo indicato il nichelocianuro $NiCy_4K_2$ abbiamo potuto isolare ed analizzare il cianosale $NiCy_3K_2$, analogo al noto cuprocianuro $CuCy_3K_2$ derivato dal rame monovalente. Acidificando la soluzione del cianosale $NiCy_3K_2$ precipita il cianuro NiCy.

Con la preparazione del nuovo cianosale $NiCy_3K_2$ viene per la prima volta nettamente dimostrata la facoltà che ha il nichel a funzionare da monovalente. Si stringono così sempre più le relazioni fra questo metallo ed il rame, il che appare di notevole interesse, come si è detto in principio di questa Nota, specialmente nei riguardi della posizione del nichel nel sistema periodico, mantenuta giustamente fra il cobalto ed il rame, malgrado il valore sfavorevole del suo peso atomico.

Roma - Istituto chimico della R. Università

Sul polimorfismo

Nota III [1] di EFISIO MAMELI ed ANNA MANNESSIER.

Equilibri in sistemi binari con una sostanza monotropa isocrioscopica.

Nella Nota II, occupandoci delle relazioni fra le varie forme di una sostanza polimorfa e le loro costanti crioscopiche, abbiamo riscontrato nell'acido monocloroacetico il primo caso di una sostanza che presenta in due forme differenti – α stabile e β instabile - costanti crioscopiche (K) eguali:

Forme	p. f.	K [2]
α, stabile	61°,18	52
β, instabile	56°,01	52

(1) Vedi Nota I in Gazzetta chim. ital. 1909, 39, II, 579, Nota II, idem. 1912, 42, II, 566.
Le prime ricerche riguardanti questa terza nota furono presentate, come notizia preliminare, alla Società Medico-chirurgica di Pavia, nella seduta del 12 novembre 1912 (Bollettino della Società, 26, 257) e alla Società chimica italiana nella seduta del 23 novembre 1212 (Rendiconti della Società, II, 4, 321).

(2) Per quanto i due valori di $K\alpha$ e di $K\beta$ siano coincidenti, portano, con la formola di van't Hoff, a calori latenti di fusione (W): $W\alpha = 42{,}95$ e $W\beta = 41{,}63$, i quali soddisfano alla condizione che la forma instabile abbia un calore latente di fusione minore di quello della forma labile. Invece le determinazioni sperimentali di Pickering (Journ. Chem. Soc., 1895, 67, 664) danno i valori $W\alpha = 41{,}217$ e $W\beta = 35{,}237$, che, come abbiamo visto nella Nota II (pag. 569), portano a valori della costante crioscopica $K\alpha = 54{,}19$ e $K\beta = 61{,}44$, che non vennero confermati sperimentalmente.

Il caso contrario era, come abbiamo indicato ([1]), già noto in letteratura; quello cioè di costanti crioscopiche differenti nelle varie forme di una stessa sostanza polimorfa e precisamente costante crioscopica maggiore per la forma a più basso punto di fusione nelle sostanze monotrope e viceversa per quelle enantiotrope, in accordo alle previsioni teoriche termochimiche ([2]), per la maggior parte dei casi.

Infatti si ha, per quanto riguarda le sostanze organiche:

Sostanze polimorfe monotrope:

	forme	p. f.	K
m-nitro p-acetotoluide ([3])	stabile	93°,32	87,03
	labile	91°,58	99,05
o-nitrobenzaldeide ([4])	stabile	43°,0	72
	labile	40°,4	79

Sostanze polimorfe enantiotrope:

ioduro di metilene ([5])	—	5°,70	144
	—	5°,23	137

([1]) Nota II. 568.

([2]) Bakhuis Roozeboom, Heterogenen Gleichgewichte, 1904, II. 442. 448. Bruni e Callegari, Gazz. chim. ital., 1904, *34*, II, 202.

([3]) Schenck, Zeit. physik. chem., 1900, 33, 451.

([4]) Bruni e Callegari, l. c. 204.

([5]) Beckmann, Zeit. physik. chem. 1903, 46, 853; Gazz. chim. ital. 1904, 34, I, 121; II, 203.

Per quanto è a nostra conoscenza, anche altri due corpi polimorfi -il fenolo e l'o-nitrotoluene- furono sottoposti a ricerche analoghe a quelle ora indicate, ma i risultati ottenuti non possono dirsi in relazione a un fenomeno di polimorfismo propriamente detto.

Così Auwers (Zeit. phys. chem. 1889, 3, 203; id. 4, 501; Landolt — Börnstein, Physikalisch — chemische Tabellen, 1912, 794) ottenne per il fenolo valori di K fra 69 e 75; ma nè i punti di fusione da lui riscontrati (36°,5 e 39°,6) corrispondono a forme distinte del fenolo, nè l'autore attribuì il fatto a polimorfismo.

Ostromisslensky (Zeit. phys. chem. 1907, 57, 341) ottenne per l'o-nitrotoluolo i seguenti valori:

Forma	p. f.	K	W
β, stabile	— 4°.14	71°,80	20,13
α, instabile	— 10°,56	50°,80	27,11

Ma, mentre indica le due forme come monotrope, trova per la costante crioscopica: $K\beta > K\alpha$ e quindi per il calore latente di fusione: $W\beta < W\alpha$,

Come si vede, tale campo, per quanto interessante, presenta scarso numero di ricerche, probabilmente per la difficoltà di trovare dei corpi polimorfi che siano, nelle varie forme, dei buoni solventi crioscopici.

Mentre è nostro intendimento di estendere ad altre sostanze polimorfe e ad altre costanti fisiche lo studio cominciato nella precedente Nota, diamo conto qui dei primi risultati di un lavoro parallelo che abbiamo intrapreso nello stesso campo e che ha per iscopo di applicare sistematicamente i metodi dell'analisi termica allo studio del polimorfismo.

L'osservazione degli stati di equilibrio in una miscela binaria, con l'esame delle curve di raffreddamento, permette, come è noto, di svelare non solo la possibilità di combinazioni stabili fra le due sostanze che formano la miscela, ma anche l'esistenza di combinazioni labili e non isolabili, per cui fornisce un mezzo sensibilissimo per stabilire le differenze di comportamento che in questo campo possono presentare due sostanze verso una terza.

A noi tale metodo parve potersi applicare vantaggiosamente per cercare se e quali differenze di comportamento termico potevano presentare due differenti forme di una sostanza polimorfa verso un'altra sostanza polimorfa o non polimorfa, allo scopo di stabilire eventuali diversità di costituzione chimica fra le varie forme.

Lo studio di tale problema si può suddividere in vari casi, a seconda della natura delle sostanze polimorfe.

Come è noto, esse si distinguono, per quanto riguarda le condizioni di esistenza, in enantiotrope e in monotrope (Lehmann). Le miscele binarie che esse possono dare fra loro e con le sostanze non polimorfe, si possono riferire ai seguenti casi:

---

mentre nelle sostanze monotrope in generale la forma instabile presenta un calore latente di fusione minore di quello della stabile (Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, 1901, I, 162), come abbiamo visto anche nella Nota precedente (l. c. 567). Inoltre egli dice che il punto di trasformazione $\alpha \rightarrow \beta$ giace non lontano dal p. f. di α, mentre, nelle sostanze monotrope, il punto di trasformazione è in generale superiore al p. f. delle due forme (Roozeboom, l. c. I, 160: II, 448) e quindi non si può determinare sperimentalmente, ma solo con metodi indiretti (Schenck, l. c. 455). Knoevenagel (Ber. Deut. chem. Gesell., 1907, 40, 508) ammette che le due forme dell'o-nitrotoluolo studiate da Ostromisslensky siano isomeri chimici.

1. Sostanza monotropa + Sostanza non polimorfa
2. Sosanza enantiotropa + Sostanza non polimorfa
3. Sostanza monotropa + Sostanza monotropa.
4. Sostanza enantiotropa + Sostanza monotropa
5. Sostanza enantiotropa + Sostanza enantiotropa.

La discussione teorica sommaria del comportamento delle sostanze polimorfe nell'analisi termica è stata data specialmente da Roozeboom nel suo trattato già citato [1], e riguarda più specialmente il 1°, 2° e 5° caso.

I casi sperimentali studiati incidentalmente nel comportamento termochimico di miscele binarie sono numerosi per quanto riguarda le sostanze inorganiche, ma sono scarsissimi per le sostanze organiche, come vedremo in seguito per il caso speciale a cui si riferisce la presente Nota.

Ma, per gli scopi del presente lavoro, è necessario, alla divisione delle sostanze polimorfe in enantiotrope e monotrope, aggiungerne, per quanto riguarda queste ultime, un'altra nuova, che le ricerche contenute nella nostra Nota II hanno dimostrato necessaria e che riguarda la costante crioscopica delle varie forme. Sotto questo punto di vista, le sostanze monotrope si possono dividere in due classi, a seconda che le loro forme presentano costanti crioscopiche eguali o disuguali, e chiameremo per brevità *isocrioscopiche* le prime — es.: l'acido monocloroacetico — e *allocrioscopiche* le seconde — es.: la m-nitro-p-acetotoluide e la o-nitrobenzaldeide.

Questa divisione, già preveduta teoricamente e da noi riscontrata sperimentalmente per le sostanze monotrope, non può estendersi anche alle enantiotrope. Basterà infatti ricordare che, mentre per le sostanze monotrope, nel valore della costante crioscopica (K), i punti assoluti di fusione ($T\alpha$ e $T\beta$) e i calori latenti di fusione ($W\alpha$ e $W\beta$) di due forme α e β possono — eccezionalmente, come abbiamo visto a suo tempo — obbedire alla condizione:

$$K_\alpha = K_\beta = \frac{0,02\ T^2_\alpha}{W_\alpha} = \frac{0,02\ T^2_\beta}{W_\beta}$$

[1] Vol II, pag. 432-450. Vedi anche Zeit. phys. chem., *30*, 413, 430; *32*, 494, 537; *43*, 595; *46*, 379, *47*, 721; *48*, 129; *60*, 433; *64*, 229; *67*, 689; *82*, 172; Zeit anorg. chem. *38*, 419; *47*, 289; Gazz. chim. ital., *34*, II, 202; *35*, I, 191, 202; Ber. Deut. chem. Gesell., *39*, 3873; Chem. Centralblatt 1911, II, 1788; Comp. rend. *154*, 883.

ossia

$$\frac{T^2_\alpha}{W_\alpha} = \frac{T^2_\beta}{W_\beta}$$

cio non è possibile nei caso delle sostanze enantiotrope, che saranno tutte allocrioscopiche, perchè in esse. dato $T_\alpha > T_\beta$, si avrà sempre, come è noto [1], $W_\alpha < W_\beta$ e quindi $K_\alpha > K_\beta$.

Accettando la nuova divisione ora indicata delle sostanze monotrope in iso- e allocrioscopiche, i cinque casi suindicati divengono teoricamente 9 (dei quali alcuni nuovi sia alla trattazione teorica, come alla ricerca sperimentale) e cioè:

1. Sostanza monotropa isocrioscopica + sostanza non polimorfa.
2. Sostanza monotropa allocrioscopica + sostanza non polimorfa.
3. Sostanza enantiotropa + sostanza non polimorfa.
4. Sostanza monotropa isocrioscopica + sostanza monotropa isocrioscopica.
5. Sostanza monotropa allocrioscopica + sostanza monotropa isocrioscopica.
6. Sostanza enantiotropa + sostanza monotropa isocrioscopica.
7. Sostanza monotropa allocrioscopica + sostanza monotropa allocrioscopica.
8. Sostanza enantiotropa + sostanza monotropa allocrioscopica.
9. Sostanza enantiotropa + sostanza enantiotropa.

In questa memoria ci occupiamo del primo di essi.

Ricerche con lo scopo preciso che ora abbiamo indicato non erano state fatte. D'altra parte studi di equilibrio in sistemi binari, riferibili al caso in esame, in cui venisse cioè esaminato il comportamento di più di una forma di una sostanza organica monotropa, isocrioscopica verso una sostanza non polimorfa, sono noti in scarsissimo numero.

Pickering [2], allo scopo di stabilire con maggior esattezza l'esistenza e il p. f. delle varie forme dell'acido monocloroacetico e di

(1) Van't Hoff, Leçons de Chimie-Physique, 1898, I. 24; II, 136. Roozeboom, l. c. I, 156; II, 442. Bruni e Callegari, l. c. 201.
(2) Journ. Chem. Soc., 1890, 67, 664.

vedere se esse fornivano degli idrati, ha determinato gli equilibri di stato delle miscele binarie dell'acqua con ciascuna delle forme di detto acido.

In seguito Miers e Isaac [1], riprendendo ed estendendo precedenti esperienze di Cady [2], studiarono le miscele binarie delle varie forme di acido monocloroacetico con naftalina e videro, contrariamente alle affermazioni di Cady, che fra queste sostanze non si formano soluzioni solide. Le nostre ricerche confermano le esperienze di Miers e Isaac.

Inoltre, indipendentemente dal polimorfismo dell'acido monocloroacetico, è stato studiato da Pawleski [3] la miscela di quest'acido con canfora.

In numero maggiore, per quanto sempre poco numerose, sono le ricerche [4], che si possono riferire a qualcuno degli altri otto casi suindicati; ma di esse tratteremo più particolarmente in seguito, studiando tali casi.

La sostanza polimorfa monotropa isocrioscopica da noi usata è l'acido monocloroacetico, che abbiamo studiato nei seguenti sistemi binari:

1. Acido monocloroacetico α + naftalina
2. » » β + »
3. » » α + piperonal
4. » » β + »
5. » » α + acido acetico
6. » » β + » »
7. » » α + salolo
8. » » β + »
9. » » α + alcool cetilico
10. » » β + » »

Queste sostanze rappresentanti di diverse funzionalità chimiche vennero scelte in base alla facilità del loro uso come solventi crioscopici, e in modo che non dessero combinazioni coll'acido monoclo-

(1) Philosoph. trans. Soc. of London. 1909, *209*, 337. Chem. Centralblatt, 1909, II, 117.
(2) Chem. Centralblatt, 1899, I, 1201.
(3) Ber. Deut. chem. Gesell. *26*, R. 746.
(4) Vedi nota 1 a pag. 589.

roacetico. Siamo riusciti ad ottenere, con opportune precauzioni, quest'ultima condizione anche nei due sistemi con l'alcool cetilico.

Altri sistemi con sostanze, specialmente basiche, che invece siano atte a combinarsi con l'acido monocloroacetico o con sostanze che diano luogo a tipi speciali di diagrammi sono in corso di studio e verranno pubblicate in altra memoria.

Riportiamo più innanzi i risultati numerosi e le relative rappresentazioni grafiche delle singole miscele binarie che le due forme α e β dell'acido monocloroacetico ci hanno fornito con le cinque sostanze non polimorfe finora studiate.

Secondo quanto si poteva prevedere, data l'eguaglianza della costaute crioscopica fra le due forme dell'acido monocloroacetico, il comportamento di esse verso ciascuna delle sostanze non polimorfe è perfettamente analogo.

In ciascun sistema binario studiato si osservano due curve, che, partendo dai punti di fusione delle sostanze pure, si abbassano, tendendo a incontrarsi in un punto eutettico. Le due forme dell'acido monocloroacetico sono quindi miscibili in tutti i rapporti con le sostanze non polimorfe adoperate, sia allo stato solido, come in fusione e non danno luogo a nessun prodotto di combinazione.

La curva dei punti di fusione delle miscele ottenute sciogliendo l'acido monoclorcacetico α nella sostanza non polimorfa, coincide con quella che dà la forma β per la medesima sostanza, confermando così che in soluzione non si ha polimorfismo o non è svelabile con i metodi finora usati.

La temperatura di fusione delle due forme dell'acido monocloroacetico s'abbassa continuamente per successive aggiunte delle sostanze non polimorfe e le due curve corrispondenti rimangono parallele fra loro, o debolissimamente convergenti.

Queste due ultime linee devono quindi incontrare la prima in due punti eutettici differenti e infatti così avviene nel caso della naftalina, del salolo, dell'alcool cetilico, ove i due incontri eutettici sono ben netti. Si ha allora un diagramma del tipo di quello indicato da Roozeboom [1] per il caso 2° da lui considerato, al quale rimandiamo per la trattazione teorica relativa.

Per molte miscele in ciascun sistema, fu tracciata la curva di

[1] L. c. II, 445.

raffreddamento seguendola fino molto al disotto della temperatura eutettica ma non si osservò alcun arresto o rallentamento, che indicasse un fenomeno termico interessante.

Nei sistemi con l'aldeide piperonilica e l'acido acetico, l'andamento generale del diagramma è ancora lo stesso e le determinazioni dei punti di congelamento delle miscele si effettuano normalmente fino in vicinanza del punto eutettico; ma quando si è molto vicini ad esso si hanno letture termometriche così discordanti, che ci siamo astenuti dal riportarle nelle tabelle e nelle rappresentazioni grafiche.

In questi casi la temperatura della miscela nel risalire, dopo la soprafusione, non presenta una fermata netta; ma arrivata ad un certo punto, ove non si ha sosta o fugacissima, ridiscende rapidamente per risalire ancora a un punto che è differente dal primo.

Si hanno così due massimi, dei quali, ripetendo la prova con la stessa concentrazione o con concentrazioni molto vicine a quelle del supposto punto eutettico, soio il secondo si mantiene presso a poco costante, ma sempre anomalo rispetto alla curva. Con la speranza di avere schiarimenti su tale comportamento, abbiamo eseguito la determinazione delle curve di raffreddamento su soluzioni a concentrazione uguale o vicina a quelle che presentavano detto fenomeno, ma non risultò nessun fatto nuovo.

Anche il modo di congelare e l'aspetto della massa congelata sono differenti da quelli che si hanno in corrispondenza degli altri punti della curva.

Il fenomeno testè indicato può trovare spiegazione ammettendo, come è già stato osservato per casi analoghi [1], che le soluzioni che lo presentano raggiungevano, con l'abbassarsi della temperatura, il limite di saturazione. Infatti spesso col riposo tali soluzioni abbandonavano un deposito cristallino, che conteneva entrambe le sostanze costituenti la miscela.

In appoggio all'ipotesi esposta sta anche il fatto che, mentre i due eutettici nelle miscele fra acido monocloroacetico e aldeide piperonilica o acido acetico dovrebbero avvenire a temperature basse (verso -10^{0}), che giustificano la diminuzione del coefficiente di solubilità, nella miscela fra acido monocloroacetico e, p. es., naftalina, ove gli incontri eutettici avvengono a temperature molto superiori

[1] Paternò e Ampola, Gazz. chim. ital., 1897, *27*, I, 526-532; Dahms, Zeit. Phys chem., *17*, 562.

(52° per la forma α e 48° per la forma β) il procedimento, come abbiamo detto, è regolare.

Per quanto riguarda i punti di fusione delle forme dell'acido monocloroacetico da noi esaminato, dobbiamo notare che abbiamo trovato dei valori leggermente più elevati di quelli indicati da Pickering. Per la forma α: 61°,86 — 61°,89 — 61°,85 — (Pickering: 61°.18), e per la forma β: 56°,53 — 56°,59 — 56°.68 — (Pickering: 56°,01).

PARTE SPERIMENTALE.

Le varie serie di miscele che servirono per le presenti ricerche furono ottenute aggiungendo a uno dei corpi in esame quantità successivamente crescenti dell'altro e determinando il punto di congelamento.

In tali determinazioni abbiamo seguito le norme consuete delle ricerche crioscopiche, con le precauzioni speciali che, per quanto riguarda il modo di ottenere a volontà l'una o l'altra delle forme α e β dell'acido monocloroacetico, abbiamo già indicato nella nota II.

La quantità totale di miscela presa in esame non superava ordinariamente gr. 6 a 7.

Si cercava pure che il suo volume, in relazione al posto occupato dal bulbo del termometro, non si spostasse molto per effetto delle successive aggiunte. A questo scopo si usavano tubi crioscopici più stretti nella parte inferiore per un'altezza corrispondente all'altezza del tubo termometrico.

Nelle presenti ricerche si fece uso di un termometro a scala fissa (— 10 : 100), diviso in decimi e previamente controllato. I due bagni di fusione e di congelamento indicati nella nota II, e che furono usati anche qui, erano tenuti a temperature di 5 o 6° rispettivamente superiori e inferiori a quelle del punto di fusione della miscela.

L'innesto era fatto sempre, anche nelle soluzioni in cui il solvente era la sostanza non polimorfa, con la forma dell'acido monocloroacetico che si voleva studiare. Nelle serie corrispondenti a uno dei due rami di curva paralleli, si provocava, alla fine della serie, variando opportunamente l'innesto, il passaggio all'altro ramo di curva, come controllo.

I valori dei punti di congelamento ottenuti nelle numerose serie delle dieci miscele binarie studiate sono stati divisi, nelle pagine se-

guenti, per ciascuna sostanza non polimorfa, in tre tabelle, corrispondenti ai tre rami di curva che ciascuna di dette sostanze presenta nella rappresentazione grafica e sono ordinati secondo le temperature di congelamento decresenti, distinguendo le singole serie di letture con lettere.

Nei diagrammi le quantità di ciascuna sostanza sono rappresentate per mezzo del loro rapporto molecolare. I punti di congelamento riferentisi alla forma α sono indicati con una piccola croce e quelli riferentisi alla forma β con un circoletto.

I.

Sistemi 1° e 2°.

Acido monocloroacetico α e β e naftalina.

L'acido monocloroacetico usato era stato purificato per distillazione frazionata, la naftalina per sublimazione.

I risultati ottenuti sono raccolti nelle tre tabelle e nel diagramma seguenti:

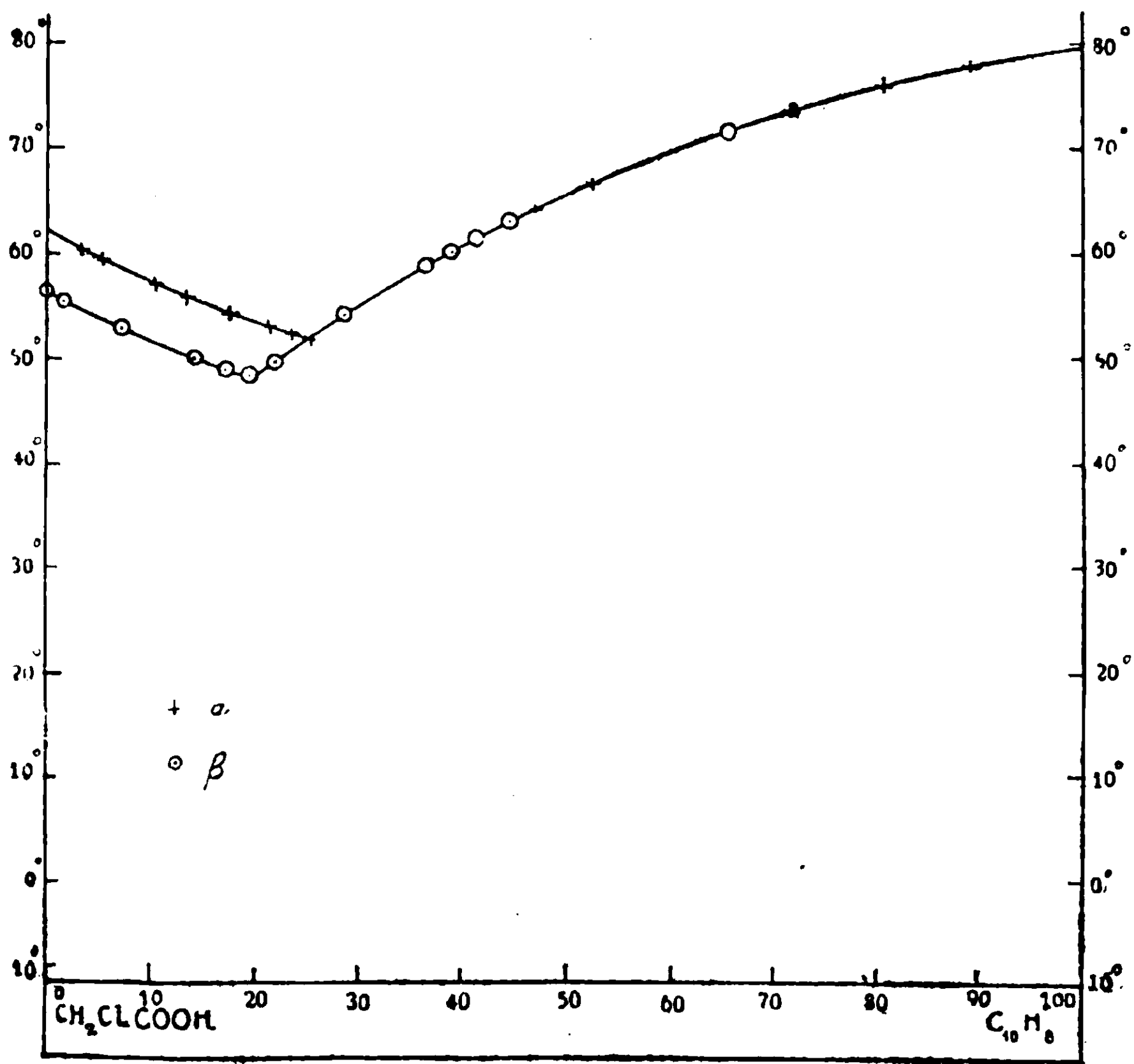
$C_{10}H_8$ in $CH_2Cl . CO_2H$ α

Serie	Rapporti ponderali		Rapporti molecolari		Punto di
	$C_{10}H_8$	CH_2ClCO_2H	$C_{10}H_8$	CH_2ClCO_2H	congelamento
A	—	100.00	=	100.00	61°.86
A	4.39	95.61	3.28	96.72	60.15
A	7.14	92.86	5.37	94.63	59.09
A	13.90	86.10	10.64	89.36	56.96
A	17.83	82.17	13.80	86.20	55.85
E	22.60	77.40	17.72	82.28	54.07
B	27.03	72.97	21.47	78.53	53.06
D	29.95	70.05	23.97	76.03	52.80
B	31.89	68.11	25.67	74.33	52.76

$C_{10}H_8$ in $CH_2Cl . CO_2H$ β

Serie	Rapporti ponderali		Rapporti molecolari		Punto di
	$C_{10}H_8$	CH_2ClCO_2H	$C_{10}H_8$	CH_2ClCO_2H	congelamento
B	—	100.00	—	100.00	56°.53
B	2.59	97.41	1.92	98 08	55.42
B	8.98	91.02	6.79	93.21	53.16
B	19.21	80.79	14.92	85.08	50.25
B	25.15	74.85	19.86	80.14	48.99

$CH_2Cl . CO_2H$ α e β in $C_{10}H_8$

Serie	Rapporti ponderali		Rapporti molecolari		Forma	Punto di congelamento
	$C_{10}H_8$	CH_2ClCO_2H	$C_{10}H_8$	CH_2ClCO_2H		
C	100.00	—	100.00	—	—	79°.60
C	92.07	7.93	89.55	10.45	α	76.40
C	85.20	14.80	80.95	19.05	α	74.00
C	77.95	22.05	72.28	27.72	α	71.60
D	72.54	27.46	66.09	33.92	β	69.85
C	60.43	39.57	52.98	47.02	α	65.80
D	60.25	39.75	52.82	47.18	β	65.70
E	59.29	40.71	51.79	48.21	β	65.30
C	55.19	44.81	47.60	52.40	α	63.80
D	51.62	48.38	44.04	55.96	β	62,55
D	47.83	52.17	40.34	59.66	β	61.25
E	46.67	53.33	39.24	60.76	β	60.65
D	45.65	54.35	38.24	61.76	β	60.19
E	42.83	57.17	35.59	64.41	β	59.20
D	41.53	58.47	34.38	65.62	β	58.18
F	35.34	64.66	28.73	71.27	β	55.67
E	34.42	65.58	27.91	72.09	β	54.72
E	30.84	69.16	24.76	75.24	β	52.26
E	27.39	72.61	21.77	78.23	β	49.65
E	27.03	72.97	21.47	78.53	β	48.80

Il punto eutettico della forma α con la naftalina si ha a 52°,7 con una miscela contenente circa 1 molecola di naftalina per 3 di acido; quello della forma β si ha a 48°,5 con una miscela contenente circa 1 molecola di naftalina per 4 di acido.

I passaggi nei punti eutettici e quelli da un ramo di curva agli altri si poterono apprezzare molto chiaramente. Eccone alcuni di controllo:

Serie	$C_{10}H_8$ su 100 molec. di miscela	Punto di congelamento α	β
D	65,62	—	58°,18
	76,03	52°,80	50°,95
E	78,53	—	48,80
	82,28	54,07	49,35
F	71,27	—	55,67
	73,67	52,45	51,65

Dalle curve ottenute si rileva che la naftalina e l'acido monocloroacetico non formano soluzione solida, nemmeno a forti concen

trazioni, confermando quanto già si era visto nella Nota II, per le soluzioni diluite, in accordo a quanto hanno stabilito Miers e Isaac [1] e contrariamente ai risultati di Cady [2].

Una leggerissima deviazione della curva a 70° in corrispondenza della concentrazione molecolare 66 % di acido, ci aveva fatto nascere il sospetto dell'esistenza di una combinazione labile, ma le curve di raffreddamento eseguite con miscele a concentrazioni un po' superiori, non presentarono nessun arresto eutettico, dimostrando così infondato quel sospetto.

II.

Sistemi 3° e 4°

Acido monocloroacetico α e β e piperonal.

Il piperonal fu purificato distillando al vapor d'acqua il prodotto puro di Kahlbaum.

$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CHO$ in $CH_2Cl . CO_2H$ α

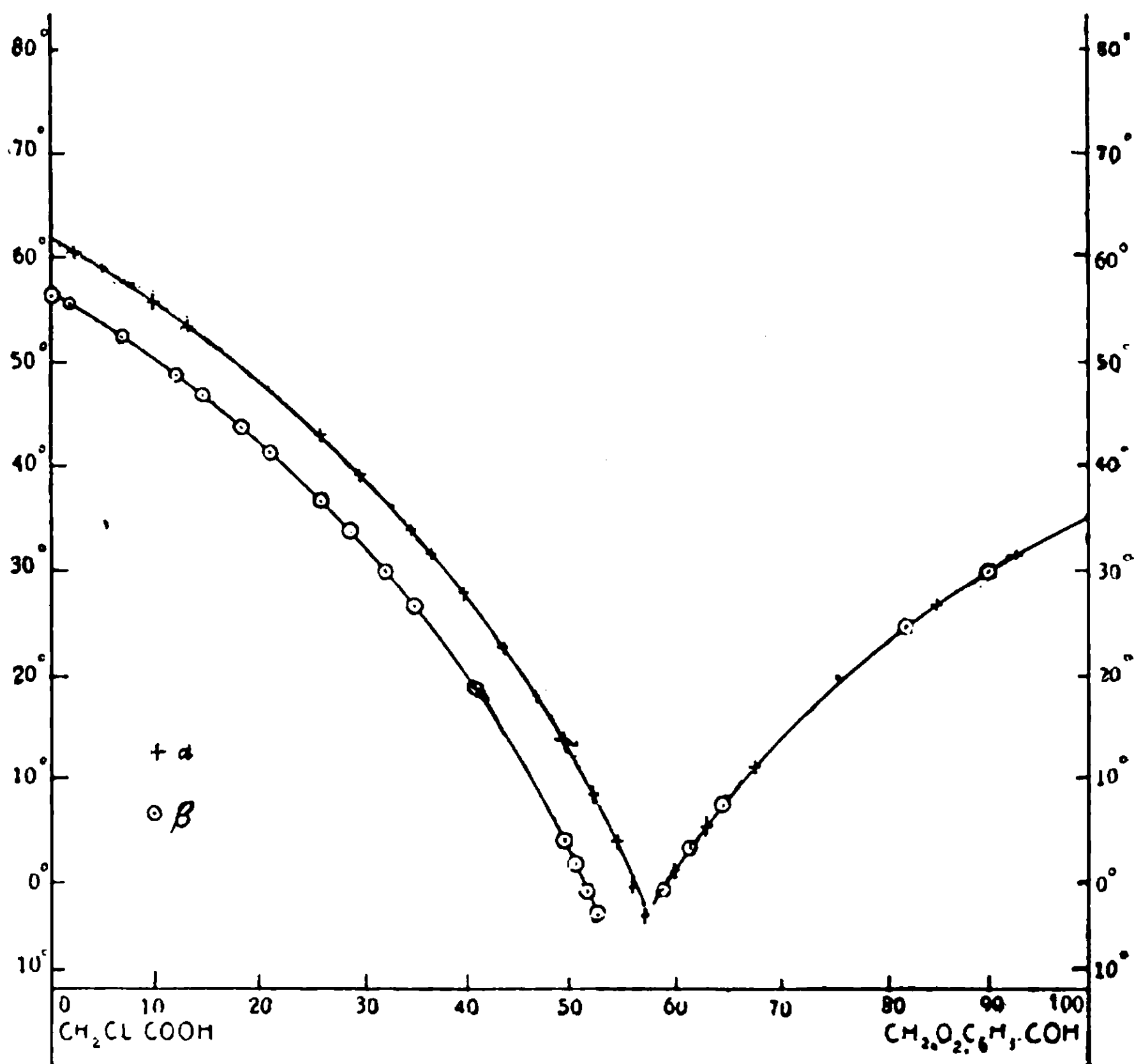
Serie	Rapporti ponderali		Rapporti molecolari		Punto di
	$CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$	CH_2ClCO_2H	$CH_2.O_2.C_6H_3CHO$	CH_2ClCO_2H	congel.
A	—	100,00	—	100,00	61°,80
A	1.82	98.28	1,09	98,91	61.10
A	3,20	96.80	2,04	97.96	60,50
A	6,61	93.39	4,26	95.74	59,19
A	13,93	86.07	9,25	90.75	56,02
A	19.07	80.93	12.92	87,08	53,16
E	35.99	64.01	26.15	73.85	43,51
E	40.18	59,82	29,72	70,28	39,89
E	45,27	54.73	34,25	65,75	34,31
E	47,64	52,36	36,43	63,57	32,20
E	51,03	48,97	39,62	60,38	28,43
E	54,68	45,32	43,18	56,82	24,16
I	58,26	41,74	46,78	53,22	18,08
E	59,49	40,51	48,01	51,96	16,37
D	60,29	39,71	48,88	51,12	14,97
E	61,26	38,74	49,89	50,11	12,65
I	62,54	37,46	51,21	48,76	9,74
E	63,17	36,83	51,92	48,08	8,58
E	65,27	34.73	54,20	45,80	4,71
C	65,81	34,19	54.79	45,21	3,26
E	67,21	32,79	56,35	43,65	— 0,30
E	67,73	32,27	56,92	43,08	— 3,30

(1) L. c.
(2) L. c.

$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CHO$ in $CH_2Cl . CO_2H$ β

Serie	Rapporti ponderali		Rapporti molecolari		Punto di
	$CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$	CH_2ClCO_2H	$CH_2.O_2.C_6H_3CHO$	CH_2ClCO_2H	congel.
B	—	100 00	—	100,00	56°,53
B	2,48	97,52	1,58	98,42	55,62
B	6,21	93,79	4,00	96,00	54,17
B	10,33	89,67	6,76	93,24	52,36
B	17,80	82,20	12,00	88,00	48,89
B	21,05	78,95	14,37	85,63	47,20
B	26,23	73,77	18,29	81,71	44,27
B	30,07	69,93	21,30	78,70	41,30
B	36,25	63,75	26,36	73,64	37,08
B	38 43	61,57	28,22	71,78	34,21
B	43 21	56,79	32,39	67,61	30,14
B	46,17	53,83	35,06	64,94	26,52
G	51,47	48,53	40,04	59,96	22,71
I	52,16	47,84	40,69	59,31	18,40
H	61,51	38,19	50,16	49,84	4,52
H	61,69	38,31	50,33	49,67	3 31
H	62,19	37,81	50,87	49,13	2,36
H	62,91	37,09	51,64	48,36	— 0,65
H	63,49	36,51	52,27	47,73	— 1,30
H	63,75	36,25	52,72	47,28	— 2,80

$CH_2Cl . CO_2H$ α e β in $CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CHO$

Serie	Rapporti ponderali		Rapporti molecolari		Forma	Punto di
	$CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$	$CH_2Cl.CO_2H$	$CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$	$CH_2Cl.CO_2H$		congel.
C	100,00	—	100,00	—	—	35°,37
C	95 53	4,17	93,09	6,91	α	31,40
F	93,53	6,47	90,10	9,90	β	29,54
C	90,07	9,93	85,11	14,89	α	26,53
F	87,89	12,11	82,04	17,96	β	24,31
C	76,54	23,46	67,25	32,75	α	12,15
F	73,95	26,05	64,13	35,87	β	7,53
C	72,63	27,37	62,56	37,11	α	6,42
F	71,55	28,45	61,29	38,71	β	3,71
C	70 29	29,71	59,84	40,16	α	1,10
F	69,50	30,50	58,92	41,08	β	— 0,30

Abbiamo già detto come in immediata vicinanza dei due punti eutettici non si siano potute avere letture esatte per stabilire tali punti con certezza.

Tuttavia, nonostante questa anomalia, si può facilmente passare dal ramo di curva in cui funge da solvente il piperonal a qualunque degli altri due, purchè la concentrazione della miscela che si esamina rimanga un po' lontana da quella dei presunti punti eutettici.

Eccone un esempio per una miscela di piperonal e acido monocloroacetico :

Serie	$CH_2Cl . CO_2H$ su 100 molec. di miscela	Punto di congelamento
C	40,16	1°,10
	45,21	3,26

III.

SISTEMI 5° e 6°.

Acido monocloroacetico α e β e acido acetico.

L'acido acetico fu purificato prima per distillazione e poi con parecchi successivi congelamenti parziali con decantazione dalia parte fusa.

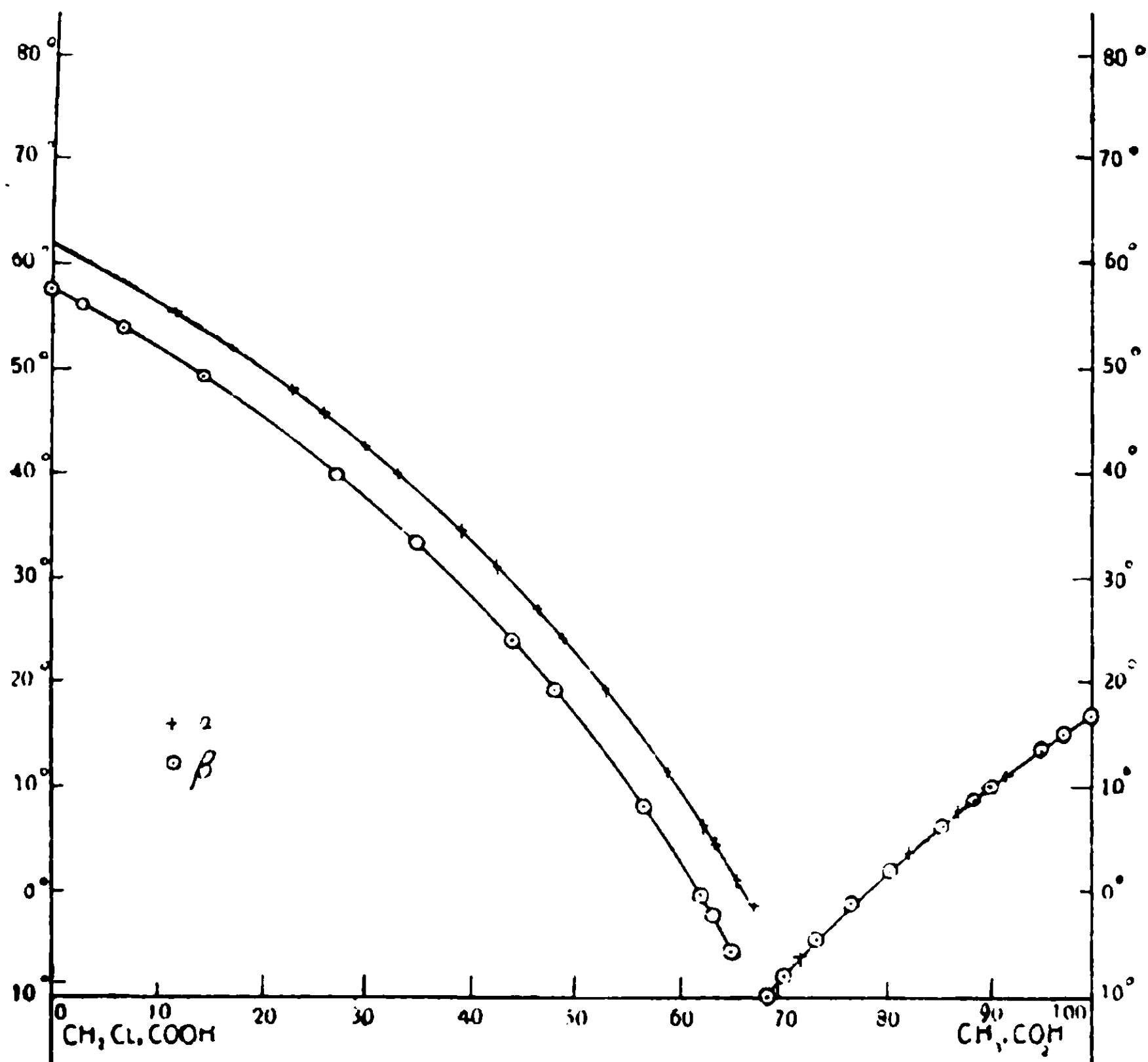
$CH_3 . CO_2H$ in $CH_2Cl . CO_2H$ α

Serie	Rapporto ponderale		Rapporto molecolare		Punto di congel.
	$CH_3.CO_2H$	$CH_2Cl.CO_2H$	$CH_3.CO_2H$	$CH_2Cl.CO_2H$	
E	—	100,00	—	100,00	61°,65
E	7,35	92,65	11,10	88,99	55,15
E	11,54	88,46	17,03	82,97	51,10
E	13.21	86,79	19,33	80.67	49,87
E	15,30	84.70	22,14	77,86	47,93
E	18,31	81,69	26,09	73,91	45,15
E	20,92	79.08	29.40	70,60	42,65
E	23,25	76,75	32,28	67.72	40,11
E	28,34	71,66	38,36	61,64	34,95
E	31.34	68.66	42,03	57,97	31,73
H	32,11	67,89	42,67	57,32	29,85
E	34,63	65,37	45,47	54,53	27,05
E	37,37	62,63	48,43	51,57	24,41
I	38,15	66.85	49,26	50,74	23,00
I	41,07	58,93	52,31	47,69	19,50
H	41,25	58,75	52,50	47,50	19,25
G	43,37	56,63	54,65	45,35	15,68
I	44,41	55,59	55,71	44,29	14,90
I	48.69	52,31	58,94	41,06	10,50
G	50,40	49,60	61,53	38,47	5,80
H	52,58	47,42	63,57	36,43	3,45
H	54,16	45.84	65.03	34,97	0,65
H	56,24	43,76	66,92	33,08	— 1,75

$CH_3 . CO_2H$ in $CH_2Cl . CO_2H$ β

Serie	Rapporto ponderale		Rapporto molecolare		Punto di
	$CH_3.CO_2H$	$CH_2Cl.CO_2H$	$CH_3.CO_2H$	$CH_2Cl.CO_2H$	congel.
F	—	100,00	—	100,00	56°,68
F	1.48	98,52	2,31	97.69	55,48
F	3,89	96,11	5,99	94.01	54.50
M	9,39	90.61	14,03	85,97	48.53
M	18,97	81,03	26.93	73,07	39.50
F	25,49	74,51	35.00	65,00	33,78
N	32.68	67.32	43,31	56,69	23.65
M	32,78	67.22	43.42	56.58	23,40
N	36.90	63.10	47,93	52.07	19,14
N	45,60	54,40	56 89	43.11	8,53
N	51,15	48.85	62.24	37,76	— 0,10
N	51,86	48.14	62,90	37.10	— 1,60
N	52,54	47,45	63.54	36,45	— 2,00
L	55,83	44,17	66.55	33,43	— 5,52

$CH_2Cl . CO_2H$ α e β in $CH_3 . CO_2H$

Serie	Rapporto ponderali		Rapporto molecolari		Forma	Punto di
	CH_3CO_2H	$CH_2Cl.CO_2H$	$CH_3.CO_2H$	$CH_2Cl.CO_2H$		congel.
A	100,00	—	100,00	—	—	16°,67
A	98.61	1,39	99,11	0,89	β	16,10
A	95,67	4,33	97,20	2,80	β	14,88
A	92,34	7,66	94,99	5,01	β	13,42
B	91,66	8,34	94,53	5,47	β	13.02
C	86,66	13,34	91,09	8,91	α	10,65
A	85,11	14,89	89,98	10,02	β	9.96
B	84.39	15,61	89.48	10.52	β	9,32
A	82,10	17,90	87,83	12,17	β	8,22
C	81,04	18,96	87,06	12,94	α	7,67
B	78.37	21,63	85,08	14,92	β	6.17
C	74,07	25.93	81,81	18,19	α	3,47
B	72,05	27,95	80,22	19,78	β	2.02
B	67,20	32,80	76,33	23,67	β	—1,58
B	62,85	37.15	72,70	27.30	β	—4,58
C	61,69	38,31	71,71	28,29	α	—6,83
D	59,81	40,19	70,08	29,92	β	—8,58
D	58,21	41,79	68,67	31,33	β	—10,08

Per le ragioni già esposte, non abbiamo potuto prolungare fino a incontrarsi i vari rami di curva che rappresentano graficamente l'equilibrio nelle due miscele binarie fornite dall'acido acetico.

Tuttavia le loro estremità sono molte vicine e fanno prevedere che il supposto eutettico avverrebbe a una concentrazione molecolare del 66 % circa di acido acetico, cioè sarebbe dato da una miscela di due molecole di acido monocloroacetico α e 1 di acido acetico.

Anche nelle miscele ottenute con acido acetico si potè passare dall'uno all'altro dei due rami paralleli di curva, provocando alternativamente nella stessa miscela, per mezzo di opportuni innesti, la cristallizzazione di una forma ovvero dell'altra. Ecco alcuni esempi di tali passaggi:

Serie	$CH_2Cl.CO_2H$ su 100 mol. di miscela	Punto di congelamento α	β
X	43,11	—	8°,53
	37,76	4°,92	— 0, 10
	37,10	3, 91	— 1, 60
	37.45	2, 71	— 2, 00

IV.

Sistemi 7° e 8°.

Acido monocloroacetico α e β con salolo.

Il salolo fu purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool e quindi essicato per parecchi giorni nel vuoto.

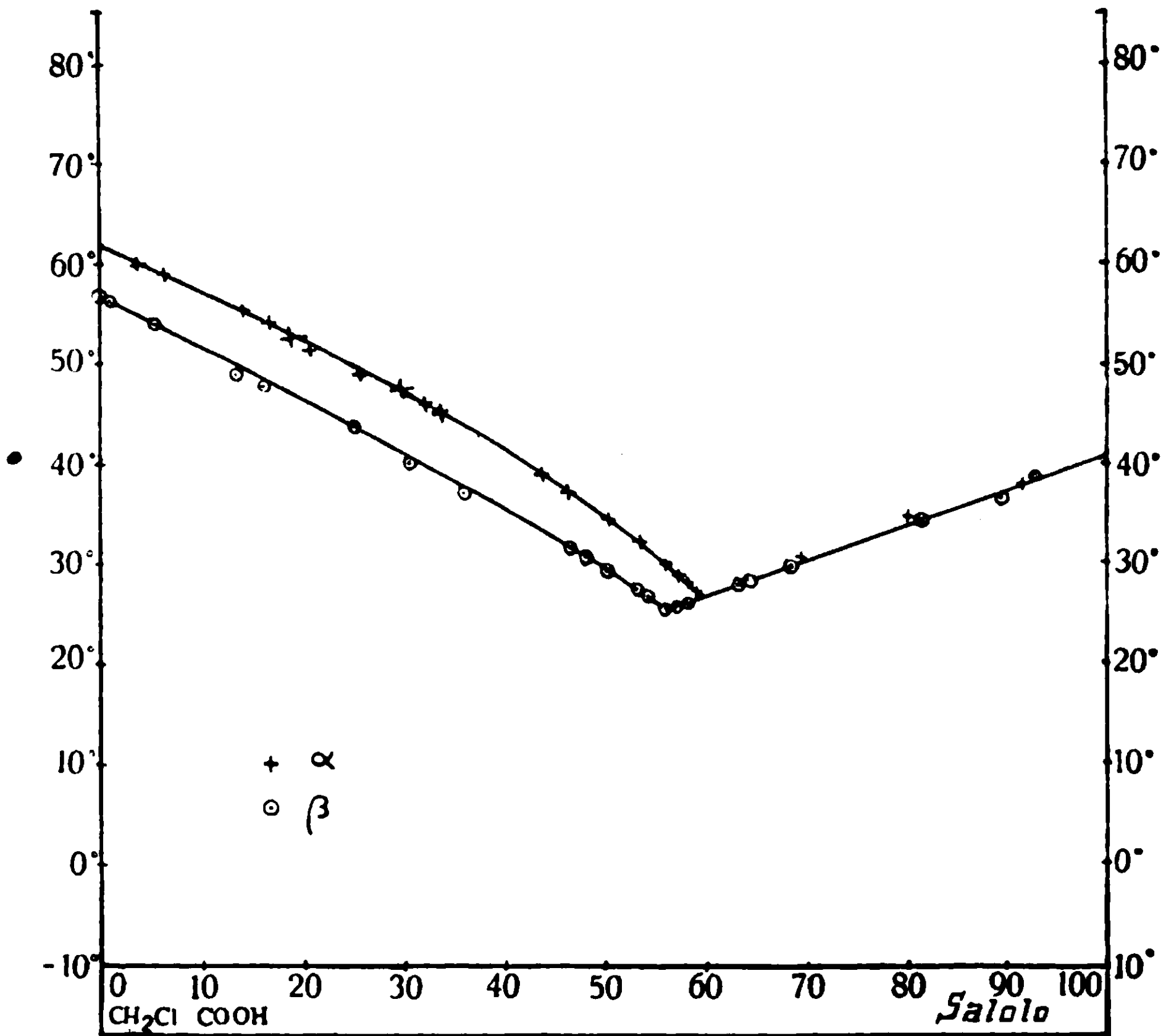
Salolo in $CH_2Cl.CO_2H$ α

Serie	Rapporti ponderali Salolo	$CH_2Cl.CO_2H$	Rapporti molecolari Salolo	$CH_2Cl.CO_2H$	Punto di congel.
A	—	100,00	—	100,00	61°,40
A	7,61	92,39	3,50	96,50	59,42
A	13,66	86,34	6,52	93.48	58,00
A	27,03	72,97	14,05	85,95	54.40
A	31,62	68,38	16,93	83,07	52,93
E	34,08	65,92	18,56	81,44	52,30
E	35,88	64,12	19,78	80,22	51,45
A	37,97	62,03	21,25	78,75	50,60
E	39,13	60,87	22,07	77,93	50,10
A	42,98	57,02	24,93	75,07	48,80
A	48,76	51,24	29,55	70.45	46.70
B	51,87	48.13	32,20	67,80	45,44
A	53,98	46,02	34.08	65,92	44,40
A	57,97	42,03	37,80	62,20	42.20
B	64,15	35,85	44,09	55,91	38,50
B	66,57	33,43	46,74	53,26	36,80
C	69,98	30,02	50,67	49,33	33,70
B	72,60	27,40	53,87	46,13	32,00
I	74,26	25,74	55,97	44,03	30.20
B	74,58	25,42	56,39	43,61	30,10
I	75,35	24,65	57,40	42,60	28,20
I	77,35	22,65	60,07	39,93	27,38

Salolo in $CH_2Cl.COOH$ β

Serie	Rapporti ponderali Salolo	$CH_2Cl.CO_2H$	Rapporti molecolari Salolo	$CH_2Cl.CO_2H$	Punto di congel.
F	—	100,00	—	100,00	56°,40
F	2,08	97,92	0,93	99,07	55,90
F	11,27	88,73	5,30	94,70	53,40
F	26,17	73,83	13.51	86,49	48,70
G	31,58	68,42	16,91	83,09	47,80
G	43,40	56,60	25,26	74,74	43,60
F	50,12	49,88	30,68	69,32	39,90
G	56,11	43,89	36,03	63,96	37,90
F	56,29	43,71	36,21	63,79	37,10
G	66.67	33,33	46,85	53,15	31,20
G	67,81	32.19	48,13	51,87	30,10
G	69,70	30,30	50,33	49,67	29,32
G	72,27	27,73	53,45	46,55	27,54
G	73,11	26,89	54,50	45,50	26,60
G	74,34	25,66	56,08	43,92	25 40

$CH_2Cl.COOH$ α e β in salolo

Serie	Rapporti ponderali Salolo	$CH_2Cl.CO_2H$	Rapporti molecolari Salolo	$CH_2Cl.CO_2H$	Forma	Punto di congel.
C	100,00	—	100,00	—	—	40°,85
D	96,67	3,33	92,76	7,24	β	38,12
C	96,13	3,87	91,62	8,38	α	37,80
D	94,88	5,12	89,08	10,92	β	36,70
D	90,82	9,18	81,34	18,66	β	34,30
C	90,44	9,56	80,65	19.35	α	34,40
C	83,98	16,02	69,78	30,22	α	30,12
H	83,35	16,65	68,81	31,19	β	29,82
H	80,76	19,24	64,90	35,10	β	29,00
D	79.87	20,13	63,62	36,38	β	28,05
H	77,08	22,92	59,70	40,30	β	26.12
H	76,33	23,67	58,69	41.31	β	25,68

Il punto eutettico della forma α con il salolo si ha a 26°,12 con una miscela contenente 77,08 di salolo per 22,92 % in peso di acido monocloroacetico e cioè circa 2 molecole di acido per 3 di salolo: quello della forma β si ha a 25°,40, ed è dato da una miscela contenente 74,34 di salolo e 25,66 % di acido, cioè 5 molecole del primo per 4 del secondo.

Come esempio di passaggio dall'uno all'altro dei due rami paralleli di curva, possiamo indicare le seguenti determinazioni:

Serie	Salolo in 100 molecole di miscela	Punto di congelamento α	β
G	56,08	29,00	25.40
H	59,70	26,12	26,12
H	58,69	27 14	25,68

V.

Sistemi 9° e 10°.

Acido monocloroacetico α e β con alcool cetilico.

L'alcool cetilico di Kahlbaum fu purificato per ripetute cristallizzazioni frazionate da soluzioni alcooliche non concentrate.

L'analisi termica con questa sostanza presentò qualche difficoltà. Fu necessario fare delle serie molte brevi, lavorare con rapidità e evitare ogni innalzamento non assolutamente necessario di temperatura per impedire una parziale esterificazione, che abbassava notevolmente il punto di congelamento della miscela. Inoltre intorno alle due temperature eutettiche la miscela cristallizzava difficilmente, talvolta anche non si aveva nè soprafusione nè una vera cristallizzione e il punto di congelamento era allora stabilito dall'apparire dei primi fiocchi, che andavano man mano aumentando fino ad occupare tutto il volume del liquido, dando luogo ad una massa bianca, che per ulteriore raffreddamento, diveniva molto densa. In questo caso l'innesto non dava nessun vantaggio

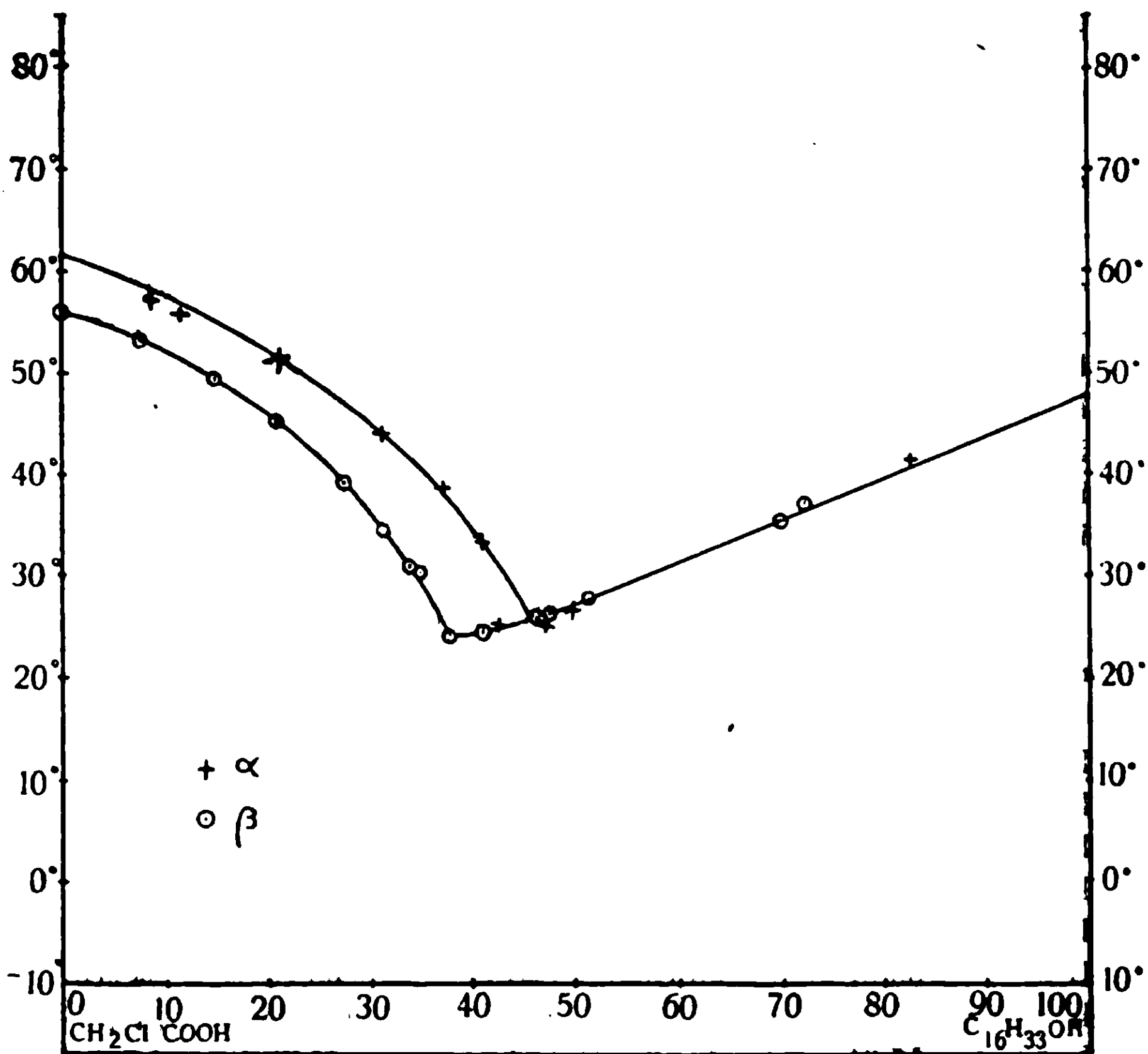
$C_{16}H_{33} . OH$ in $CH_2Cl . CO_2H$ α.

Serie	Rapporti ponderali		Rapporti molecolari		Punto di
	$C_{16}H_{33}.OH$	$CH_2Cl.CO_2H$	$C_{16}H_{33}.OH$	$CH_2Cl.CO_2H$	congel.
A	—	100,00	—	100,08	61°,40
A	19,19	80,81	8,48	91,52	57,10
D	24,11	75,89	11,00	89,00	55,80
F	40,13	59,87	20,73	79,27	51,50
E	53,64	46,36	31,11	68,89	44,10
E	60,24	39,76	37,13	62,87	39,00
E	64,13	35,87	41,08	58,92	33,90

$C_{16}H_{33} . OH$ in $CH_2Cl . CO_3H$ β.

Sèrie	Rapporti ponderali		Rapporti molecolari		Punto di
	$C_{16}H_{33}OH$	$CH_2Cl.CO_2H$	$C_{16}H_{33}.OH$	$CH_2Cl.CO_2H$	congei.
I	—	100,00	—	100,00	55°,70
I	16,40	83,60	7,11	92,89	53,10
I	30,50	69,50	14,61	85,39	49,60
K	40,21	59,79	20,77	79,23	45,60
K	48,73	51,26	27,04	72,96	39,40
L	53,27	46,73	30,77	69,23	34,40
K	56,49	43,51	33,61	66,39	31,10
L	57,61	42,39	34,64	65,36	30,65

$CH_2Cl . CO_2H$ α e β in $C_{16}H_{33} . OH$

Serie	Rapporti ponderali		Rapporti molecolari		Forma	Punto di
	$C_{16}H_{3}.OH$	$CH_2Cl.CO_2H$	$C_{16}H_{33}.OH$	$CH_2Cl.CO_2H$		congel.
B	100,00	—	100,00	—	—	47°,70
B	92,63	7,37	83,05	16,95	α	42,00
M	86.94	13,06	72,19	27,81	β	37,50
N	85,91	14,08	70,40	29,60	β	35,78
N	73,09	26,91	51,43	48,57	β	27,95
H	71,91	28,09	49,94	50,06	α	27,30
G	70,87	29,13	48,68	51,32	α	26,90
H	69,98	30,02	47,62	52,38	α	26,70
M	69,63	30,37	47,20	52,80	β	26,60
G	69,40	30,60	46,93	53,07	α	26,50
E	69,01	30,99	46,48	53,52	α	26,30
M	68,83	31.17	46,26	53,74	β	26,10
C	65,44	34.56	42,48	57,52	α	25,40
L	63,80	36,20	40.73	59,27	β	24,70
L	60,17	39,83	37,07	62,93	β	24,30

L'eutettico della forma α si ha a circa 26° con una miscela di circa 69 di alcool e 31 % in peso di acido, corrispondente a 5 mol. del primo per 6 del secondo. L'eutettico della forma β si ha a circa 24°, con una miscela di circa 60 di alcool e 40 % in peso di acido, corrispondente ad una miscela di 2 mol. del primo per 3 del secondo.

Pavia, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Le leghe ternarie di nichel-oro-argento

Nota di P. DE CESARIS

Le leghe binarie di cui è necessaria la conoscenza per lo studio delle ternarie di Ni-Au-Ag sono quelle di Ni-Ag, Ni-Au, Au-Ag.

Della prima serie ho già parlato a proposito delle leghe ternarie di Ni-Cu-Ag (1).

Oro ed argento formano una serie continua di cristalli misti. La curva di fusione data da Roberts Austen e Kirke-Rose (2) presenta un tratto fortemente incurvato verso l'alto; Jänecke (3) però ha recentemente provato che l'andamento stabilito dagli autori inglesi non è esatto e che invece la curva di liquidus è in questo caso quasi una retta che congiunge i punti di fusione dei due metalli. Raydt (4) ha confermato i risultati di Jänecke, per modo che il diagramma delle leghe di oro e argento viene a costituire uno degli esempi più tipici di diagrammi di stato del tipo I di Roozeboom.

Il diagramma di fusione delle leghe di Ni-Au è stato stabilito da Levin (5). Secondo questo autore i due metalli sono parzialmente miscibili allo stato solido, e le concentrazioni delle soluzioni sature sono circa 5 e 90 % di Ni. Esse si separano eutetticamente verso i 950°.

Nella descrizione delle sue esperienze il Levin fa notare che solo per la lega al 40 % di Ni la solidificazione dell'eutettico si manifesta con un arresto sulla curva di raffreddamento, mentre l'eutettico è a circa il 22 %; per tutte le altre non si troverebbe che un intervallo di cristallizzazione. Le concentrazioni delle soluzioni sa-

(1) Gazz. chim. it., *43*, II, 365 (1913).
(2) Chem. News, 1903, 1.
(3) Metall., *8*, 599 (1911).
(4) Zeit. Anorg. Chem., *75*, 58 (1912).
(5) Zeit. Anorg. Chem., *45*, 238 (1905).

ture sono ricavate con una certa approssimazione dall'esame microscopico.

Data questa incertezza ho creduto opportuno determinare di nuovo il diagramma, anche per avere un' idea del comportamento di queste leghe durante il raffreddamento e servirmene di guida nell'apprezzare i risultati delle esperienze con le leghe ternarie.

I risultati sono riportati qui sotto.

Numero d' ordine	Composizione in percento in peso		Temperature di solidificazione	
	Au	Ni	iniziali	finali
1	95,0	5,0	1022°	1000°
2	92,5	7,5	1000	970
3	90,0	10,0	995	960
4	85,0	15,0	—	955
5	75,0	25,0	1000	960
6	65,0	35,0	1090	970
7	55,0	45,0	1185	980
8	35,0	65,0	1315	970
9	30,0	70,0	1335	970
10	25,0	75,0	1360	—
11	15,0	85,0	1400	—

Questi valori concordano abbastanza con quelli di Levin: solo, a differenza di questo autore, ho trovato una netta solidificazione eutettica in tutte le leghe da 15 a 65 % di Ni. La durata di questa solidificazione, sebbene non esattamente misurabile, si è mostrata massima per le leghe con 15 e 25 % di Ni: fra queste due concentrazioni, al 20 % circa di Ni, viene perciò a trovarsi l'eutettico, come del resto si deduce anche dall' incontro dei due rami di curva di separazione primaria.

La temperatura di solidificazione dell'eutettico è a circa 955°. È notevole che nei miscugli lontani dalla composizione eutettica questa temperatura sale fino ad arrivare a 980°, cioè ben 25° al di sopra del valore più probabile.

I limiti di miscibilità di Ni in Au e viceversa non si possono ricavare dalle durate degli arresti eutettici, perchè, come ho detto, per quanto sia netto sulle curve di raffreddamento l' inizio del periodo finale di solidificazione, dai tratti di curva che ad esso corrispondono

non è possibile ricavare dati esatti sulla durata della solidificazione eutettica. Ho cercato perciò di stabilire questi limiti con osservazioni al microscopio.

Nella tavola 1 sono riprodotte le microfotografie di alcune delle leghe esaminate.

Le leghe che contengono fino all'8 % di Ni dopo sufficiente ricottura finiscono per apparire omogenee: la fig. 1 riproduce la struttura della lega Nr. 2 col 7,5 % di Ni (attacco con acqua regia di media concentrazione) ricotta per 48 ore a 880°. La lega Nr. 3 al 10 % di Ni mostra invece nettamente i cristalli primari circondati da piccole quantità di eutettico: questi due costituenti sussistono anche dopo una ricottura per 72 ore a 880°. La struttura di questa lega è analoga a quella della Nr. 4 che è riprodotta in fig. 2 (attacco idem), in cui si vedono grossi cristalli primari chiari di soluzione solida di nichel in oro immersi in una massa abbondante di eutettico.

Verso il nichel si trova che la lega Nr. 11 col 15 % di Au ricotta 72 ore a 880° è omogenea [la struttura ne è riprodotta nella fig. 3 (attacco con acido nitrico di media concentrazione)], mentre la lega Nr. 10 col 25 % di Au, ricotta allo stesso modo, presenta due costituenti. La struttura di quest'ultima è riprodotta nella fig. 4: il costituente scuro è la soluzione solida ricca di nichel separatasi primariamente e che viene attaccata, quello chiaro è l'oro dell'eutettico che resta inalterato.

Queste osservazioni provano che le solubilità del nichel nell'oro e viceversa alla temperatura eutettica sono un po' più grandi di quel che abbia ammesso Levin. Quella di nichel nell'oro può essere senz'altro fissata intorno all'8 %. Per quella dell'oro nel nichel, siccome la lega al 75 % di Ni, pur non rivelando sulla curva di raffreddamento una separazione secondaria sensibile, si dimostra al microscopio risultante di due costituenti, mentre la lega al 15 % è sicuramente omogenea, si può con buona approssimazione assumere il valore del 20 %.

Escludendo che nei miscugli ternari possano comparire composti ternari, il diagramma del sistema ternario in discussione verrà ad essere dello stesso tipo di quello delle leghe di Ni-Cu-Ag: quindi avranno valore anche per il caso presente le considerazioni allora esposte, facendo naturalmente le opportune variazioni per le caratteristiche speciali del nuovo sistema.

I solidi possibili sono qui: cristalli misti di nichel e oro ricchi di nichel con, probabilmente, piccole quantità di argento, e cristalli misti di oro e argento con una certa quantità di nichel, perchè, data la solubilità completa allo stato solido fra oro e argento, è probabile che una certa quantità di argento si sciolga nella soluzione solida ricca di nichel, e d'altra parte, data la miscibilità completa di oro e argento e la parziale di nichel in oro, è certo che una certa quantità di nichel deve entrare a far parte dei cristalli misti binari di oro e argento. Però, a causa della completa non miscibilità fra argento e nichel, la quantità di argento che può entrare a far parte dei cristalli misti in cui predomina il nichel non può essere che piccola, mentre, sebbene pur sempre piccola, indubbiamente maggiore sarà la quantità di nichel che potrà mescolarsi alle soluzioni solide in cui predomina l'oro.

Nella fig. 1 sono indicate le due zone prevedibili di cristalli misti ternari: la parte tratteggiata della figura indica il campo delle leghe che a solidificazione compiuta risultano costituite di due cristalli misti ternari delle due serie α e β in diverse proporzioni.

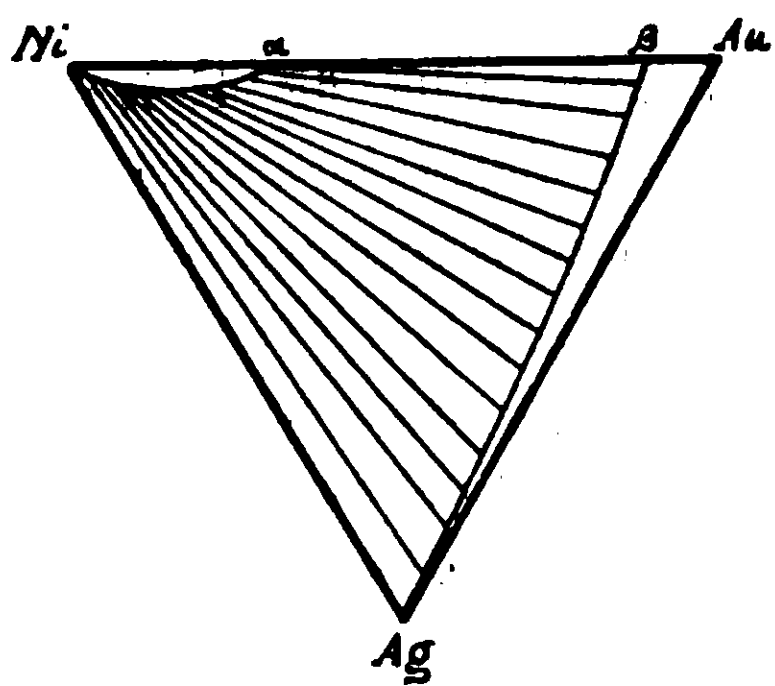



Fig. 1

Le linee limiti αNi e βAg, che indicano le composizioni dei cristalli misti ternari saturi, si riesce difficilmente a stabilirle; noi perciò faremo solo delle supposizioni sul riguardo e ammetteremo che la quantità di argento che può separarsi primariamente con nichel e oro sia tanto piccola da potersi ritenere si abbia praticamente a che fare con soluzioni solide binarie di nichel e oro, mentre la quantità di nichel che può separarsi allo stato di soluzione solida con oro e argento sia tale da potersi sensibilmente ammettere l'esistenza di una zona di cristalli misti ternari di (AuAgNi) nelle vicinanze del vertice Au.

Si avranno perciò nel nostro caso due superficie di separazione primaria: una di cristalli misti binari di Ni e Au, e una di cristalli misti ternari di Au, Ag e Ni.

Le due superficie si incontreranno in una curva di equilibrio monovariante lungo la quale i liquidi che vi pervengono depositano contemporaneamente le due specie di cristalli misti. Questa curva

parte dall'eutettico binario Ni-Ag, che praticamente coincide col vertice Ag (961°), e va fino all'eutettico binario Ni-Au (955°).

I miscugli appartenenti all'area in cui si ha separazione primaria di cristalli misti di Ni e Au cristallizzano sostanzialmente nell'istesso modo dei miscugli di Ni-Cu-Ag. Nel caso di Ni-Cu-Ag, dai liquidi pervenuti sulla linea di lacuna si separano soluzioni solide di Ni-Cu; qui invece dalle leghe fuse che durante la solidificazione si dividono in due strati, mentre i liquidi percorrono tratti dei due rami coniugati della linea di lacuna, si separa Ni che contiene disciolto dell'oro allo stato solido. Solo, mentre Ni e Cu sono completamente miscibili allo stato solido, la quantità di oro che il nichel può sciogliere è invece limitata; ma questo non modifica quanto allora si è detto circa l'andamento della cristallizzazione dei miscugli che, o fin dall'inizio, o per un certo periodo durante la cristallizzazione, vengono ad essere costituiti di due strati.

Se non vi fosse la lacuna i miscugli percorrerebbero cammini incurvati verso il vertice Au fino all'incontro con la linea di equilibrio univariante lungo la quale completerebbero la solidificazione: la presenza della lacuna liquida invece porta con sè che questi cammini per un certo tratto sono ideali, e cioè la solidificazione procede nella maniera indicata in precedenza [1].

Qualche cosa di nuovo si ha invece nell'area di separazione primaria dei cristalli misti di argento, oro e nichel. Quest'area si compone di due campi diversi: di un campo in cui le leghe, a solidificazione compiuta, sono costituite di un solido unico omogeneo, e di un altro in cui le leghe solide vengono ad essere costituite di cristalli misti ternari di oro, argento e nichel, e binari di nichel e oro. La linea di divisione fra i due campi rappresenta le composizioni delle soluzioni solide ternarie sature in equilibrio con le binarie sature lungo la linea monovariante. I miscugli compresi fra questa linea di saturazione e il lato Au-Ag durante la solidificazione percorrono sulla superficie iniziale di solidificazione un cammino che è rappresentato da una curva [2], e non arrivano sulla linea di equilibrio univariante; i miscugli invece compresi fra la linea di saturazione e la curva di equilibrio univariante hanno il cammino di cristallizzazione costituito da una curva che arriva sulla linea di equilibrio univa-

[1] Gazz. chim. it., *43*, 369 (1913).
[2] Parravano e Sirovich, Gazz. chim. it., *41*. 433 (1911).

riante, e si continua per un certo tratto lungo di questa [1]. I primi miscugli solidificano in un solo tempo, i secondi in due tempi.

Nel diagramma nello spazio ci incontreremo dall'alto al basso nelle seguenti superficie: la superficie di cristallizzazione primaria, la superficie su cui sono contenute le temperature alle quali si inizia l'equilibrio due liquidi - un solido per tutti i miscugli che durante la solidificazione vengono ad avere la massa fusa costituita di due strati, le superficie a cui si inizia la separazione secondaria dopo la primaria di (Ni-Au) e dopo quella di (Au-Ag-Ni), e in ultimo la superficie di fine della solidificazione.

Le superficie di inizio di separazione secondaria sono superficie rigate ed hanno le generatrici poggiate, quella dopo la separazione primaria di (Ni-Au) sulla curva di equilibrio univariante e sui punti successivi del lato Ni-Au i quali danno le composizioni dei cristalli misti binari in equilibrio con i liquidi ternari della curva univariante, e quella dopo la separazione primaria di cristalli misti di (Au-Ag-Ni) sulla linea di equilibrio univariante e sulla linea che delimita la zona dei cristalli misti ternari.

Le esperienze sono state eseguite nella maniera indicata per le leghe di Ni-Cu-Ag.

Il nichel e l'argento adoperati erano gli stessi che allora: l'oro conteneva $^{1000}/_{1000}$ di Au.

I risultati delle esperienze sono riportati nella tabella che segue.

(1) Parravano e Sirovich, Gazz. chim. it., *41*, 435 (1911).

N. d'ordine	Composiz. per cento in peso			Temperature inziali di separazione di un solido	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificaz.
	Ni	Au ●	Ag			
1	5	85	10	993°	980°	974°
2	10	80	10	960	940	934
3	15	75	10	982	958	—
4	20	70	10	1053	960	—
5	25	65	10	1110	960	—
6	30	60	10	1154	965	960
7	35	55	10	1199	970	962
8	40	50	10	1228	970	962
9	45	45	10	1248	972	962
10	50	40	10	1275	982	972
11	55	35	10	1298	990	978
12	60	30	10	1320	990	—
13	65	25	10	1348	985	—
14	70	20	10	1366	985	980
15	75	15	10	1380	982	—
16	80	10	10	1395	970	966
17	85	5	10	1410	962	958
18	5	75	20	990	960	—
19	10	70	20	1025	978	968
20	15	65	20	1122	980	972
21	20	60	20	1185	982	978
22	25	55	20	1216	990	—
23	30	50	20	1242	995	—
24	35	45	20	1270	995	990
25	40	40	20	1295	996	992
26	45	35	20	1312	990	986
27	50	30	20	1332	990	982
28	55	25	20	1355	988	982
29	60	20	20	1368	990	980
30	65	15	20	1378	984	—
31	70	10	20	1398	970	960
32	75	5	20	1410	960	—
33	5	65	30	990	980	972
34	10	60	30	1152	990	984
35	15	55	30	1226	998	993
36	20	50	30	1258	1000	998
37	25	45	30	1290	1000	997
38	30	40	30	1300	1000	995
39	35	35	30	1325	996	990
40	40	30	30	1342	994	990
41	45	25	30	1362	995	989
42	50	20	30	1372	980	974
43	55	15	30	1385	975	970
44	60	10	30	1400	970	962
45	65	5	30	1412	965	960
46	5	55	40	1131	998	994
47	10	50	40	1230	998	992
48	15	45	40	1280	995	990

N. d'ordine	Composiz. per cento in peso			Temperature iniziali di separazione di un solido	Temperature iniziali di separazione di due solidi	Temperature finali di solidificaz.
	Ni	Au	Ag			
49	20	40	40	1310°	995°	990°
50	25	35	40	1330	990	986
51	30	30	40	1350	990	982
52	35	25	40	1365	985	980
53	40	20	40	1375	980	976
54	45	15	40	1390	980	—
55	50	10	40	1402	965	960
56	55	5	40	1418	960	—
57	5	45	50	1200	998	982
58	10	40	50	1300	995	990
59	15	35	50	1334	992	986
60	20	30	50	1355	990	984
61	25	25	50	1370	985	980
62	30	20	50	1376	980	974
63	35	15	50	1392	970	962
64	40	10	50	1400	968	960
65	45	5	50	1412	960	—
66	5	35	60	—	990	982
67	10	30	60	1354	980	972
68	15	25	60	1360	980	970
69	20	20	60	1385	982	974
70	25	15	60	1395	965	960
71	30	10	60	1402	960	—
72	35	5	60	1412	958	—
73	5	25	70	—	982	976
74	10	20	70	1380	980	974
75	15	15	70	1390	972	966
76	20	10	70	1405	965	960
77	25	5	70	1415	960	—
78	5	15	80	—	958	—
79	10	10	80	1404	958	—
80	15	5	80	1415	960	—
81	5	5	90	—	958	—
82	55	40	5	1272	986	976
83	60	35	5	1300	988	978
84	65	30	5	1322	988	—
85	70	25	5	1348	985	978
86	75	20	5	1360	984	980
87	85	10	5	1390	970	964
88	90	5	5	1414	960	—
89	7 5	57,5	35	1165	988	982
90	12,5	52,5	35	1248	995	990
91	17,5	47,5	35	1275	998	992
92	10	45	45	1270	996	990
93	12,5	42,5	45	1295	998	992
94	10	35	55	1330	990	986
95	12,5	32,5	55	1350	992	985

Con i risultati delle esperienze si è costruito il diagramma della fig. 2, sul quale sono state disegnate le isoterme della superficie iniziale di solidificazione di 25° in 25° da 1450° a 1200°, e di 50° in 50° da 1200° a 950°.

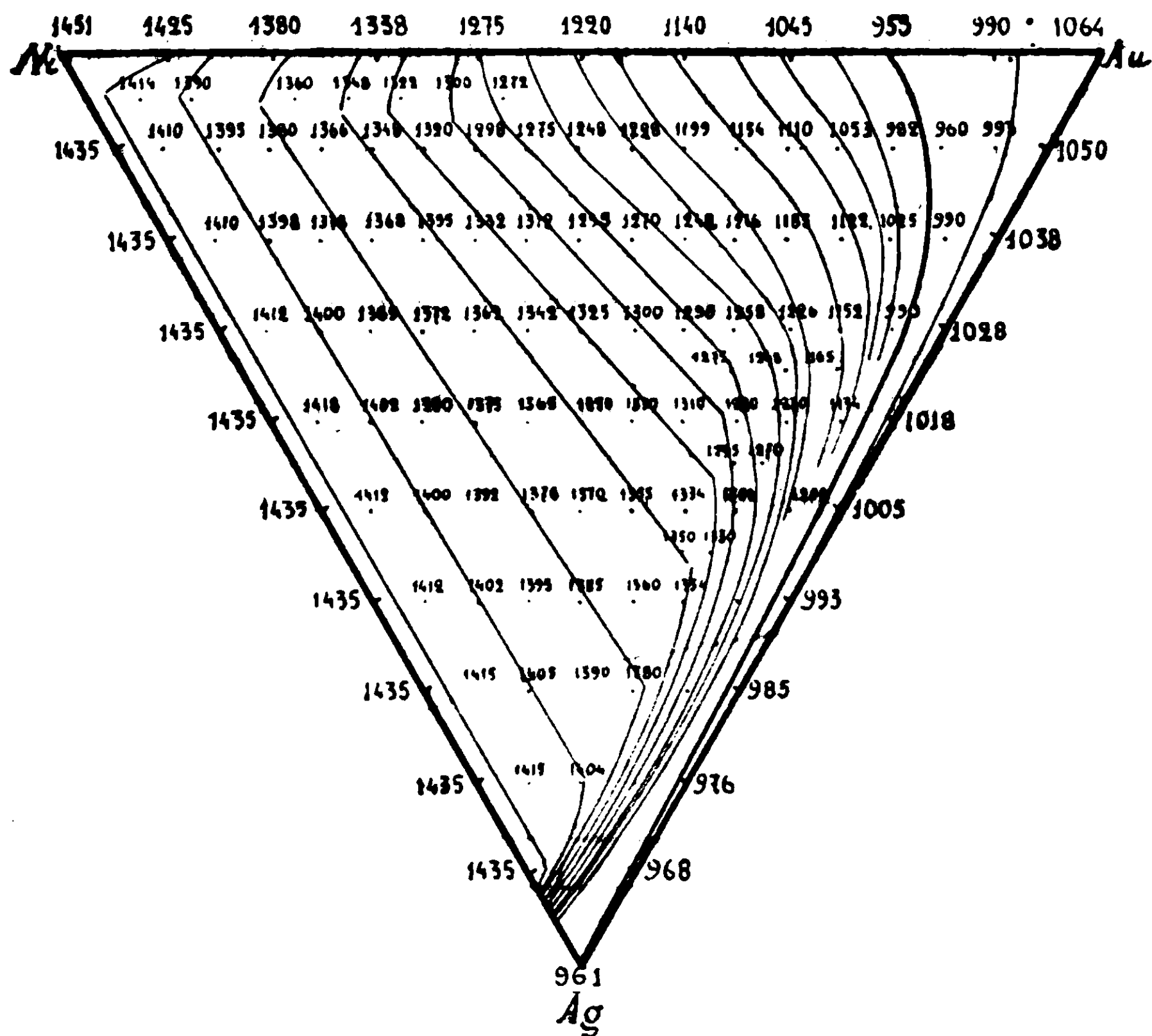



Fig. 2

Anche qui la linea di lacuna liquida risulta abbastanza netta dai punti angolari delle isoterme, la posizione dei quali è definita con sufficiente precisione dai valori di temperatura riportati sul diagramma.

Dall'andamento delle isoterme la lacuna liquida sembra che si spinga fin verso il 50-55 $^0/_0$ di Au.

La linea di equilibrio univariante, segnata con tratto grosso continuo, va dal vertice Ag, a cui corrisponde praticamente l'eutettico Ni-Ag, all'eutettico Ni-Au. È notevole che questa curva nel suo decorso passa per un massimo di temperatura. Infatti, come si può vedere dai valori delle temperature iniziali di separazione di due solidi

riportati nella tabella, sia dal vertice Ag che dall'eutettico Ni-Au le temperature salgono rispettivamente da 961° e da 955° a 1000°.

Bruni e Sandonnini [1] nelle loro ricerche sul sistema Mg-Zn-Cd hanno pure trovato una curva di equilibrio univariante la quale parte dall'eutettico Mg-Mg Zn_2 a 340°, sale fino a 358° e poi torna a scendere, prima lentamente e poi più rapidamente, fino all'eutettico ternario $MgZn_2$-Zn-Cd a 256°.

Il punto della curva a cui nel nostro caso corrisponde il massimo non si può stabilire, perchè per un lungo tratto a partire da Ag la curva decorre in un campo in cui la posizione delle isoterme è indecisa abbassandosi le temperature iniziali di solidificazione molto rapidamente in un intervallo ristretto di concentrazioni.

Per dare un' idea della forma e posizione delle varie superficie che stanno sotto quella di inizio della solidificazione riporto in fig. 3, 4 e 5 i diagrammi di tre sezioni tagliate nel diagramma nello

1500
1400
1300
1200
1100
1000
Ag 80%
Ni 20%
Au 80%
Ni 20%

Fig. 3

1500
1400
1300
1200
1100
1000
Ni 80%
Ag 20%
Au 80%
Ag 20%

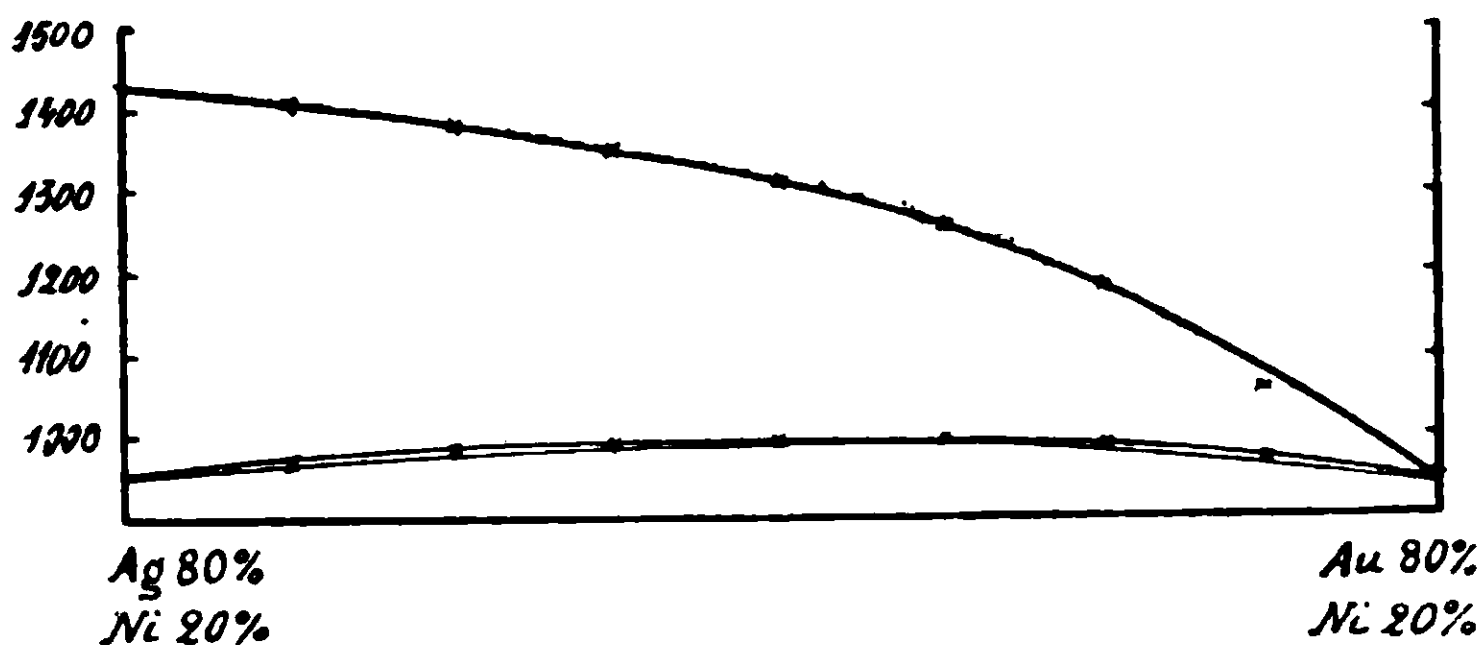
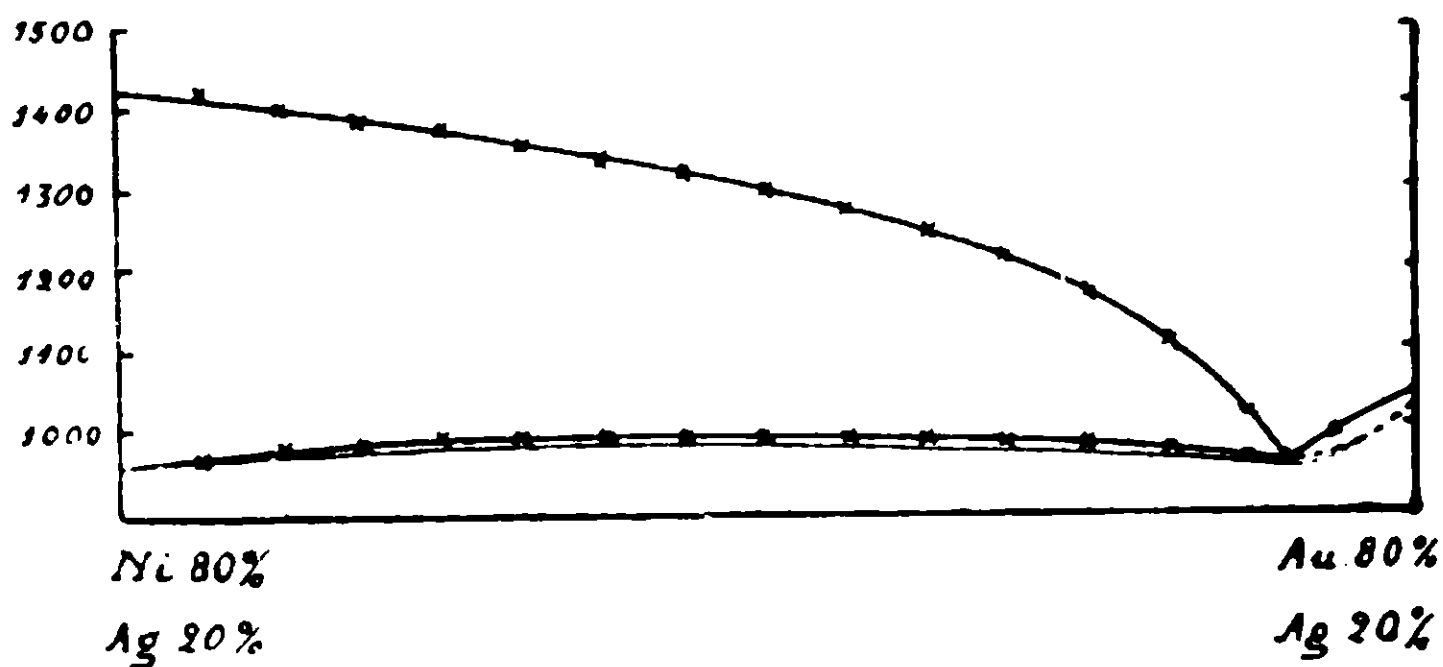



Fig. 4

(1) Zeit. Anorg. Ch. 78, 273. (1912).

1500
1400
1300
1200
1100
1000
Ni 80%
Au 20%
Ag 80%
Au 20%

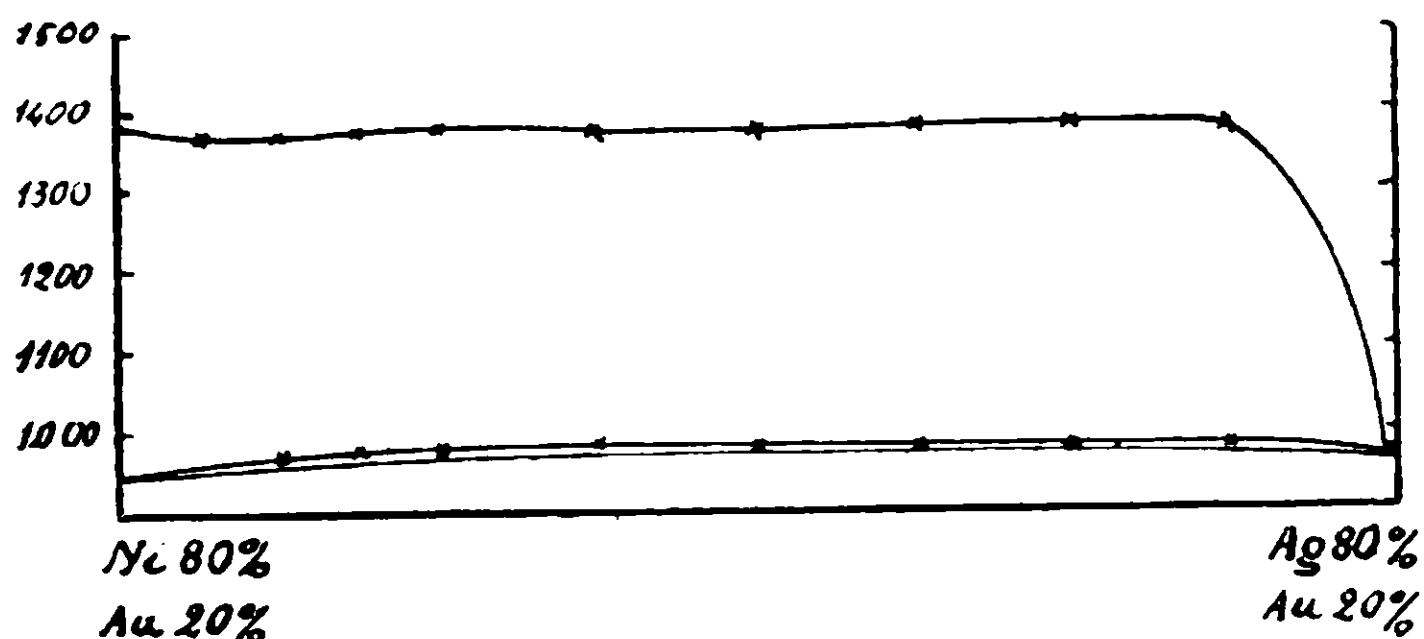



FIG. 5

spazio parallelamente ai tre lati del triangolo, e alle concentrazioni del 20 % rispettivamente di Ni, di Ag e di Au. La forma che hanno le linee di intersezione con le superficie di inizio e di fine della separazione secondaria è in relazione con l'esistenza del massimo sulla curva di equilibrio univariante, di cui ho parlato avanti. La piccola distanza fra la linea d'intersezione con la superficie iniziale di separazione di due solidi e quella con la superficie finale dimostra che è piccolo l'intervallo di cristallizzazione sulla curva univariante.

La fig. 4, verso il vertice Au 80, Ag 20, è schematizzata per tener conto della probabile esistenza del nichel nelle soluzioni solide di Au e Ag. Fino a che limite si spinga la miscibilità del nichel nei cristalli misti di oro e argento noi non sappiamo e quindi la posizione del punto da cui partono le intersezioni con le superficie iniziale e finale di separazione secondaria è arbitraria.

Nella tavola II sono riportate le microfotografie di quattro leghe per dare un'idea della loro struttura.

La fig. 5 (attacco con acido nitrico) riproduce la struttura della lega 82. La parte chiara è l'oro che si è separato secondariamente sotto forma di soluzione solida con l'argento e col nichel. La parte oscura è il costituente ricco di nichel.

La fig. 6 (attacco idem) riproduce la struttura della lega 15 e precisamente dello strato ricco di nichel. I grossi cristalli chiari sono il costituente ricco di nichel: la parte oscura è la soluzione solida di argento e oro molto ricca di argento e perciò facilmente attaccabile.

La fig. 7 (attacco idem) si riferisce alla lega 64 e precisa-

mente allo strato ricco di argento: si vedono grossi cristalli di soluzione solida con poche inclusioni di cristallini bianchi di nichel.

La fig. 8 (attacco con acqua regia diluita) si riferisce alla lega 15: vi si vedono i cristalli primari di soluzione solida ricca di oro immersi nell'eutettico.

Roma — Istituto chimico della R. Università.

Sul meccanismo di reazione nella formazione del iodoformio

Nota di A. PIERONI e E. TONNIOLI.

In una precedente memoria [1] uno di noi ha studiato la formazione del iodoformio per azione del iodo sull'acetone iu presenza di idrato potassico. Abbiamo ripetuto le stesse ricerche sull'aldeide acetica ed anche per questa la formazione del iodoformio è dovuta all'azione dell'ipoiodito, e la quantità di iodoformio che si produce dipende dalla quantità di ipoiodito che reagisce. Difatti determinando, come si fece per l'acetone, il grado della reazione di trasformazione dell'ipoiodito, in questa reazione, come era facile prevedere, si ottengono per K dei valori costanti se si applica la formula delle reazioni di secondo ordine, proprio come avviene per l'acetone.

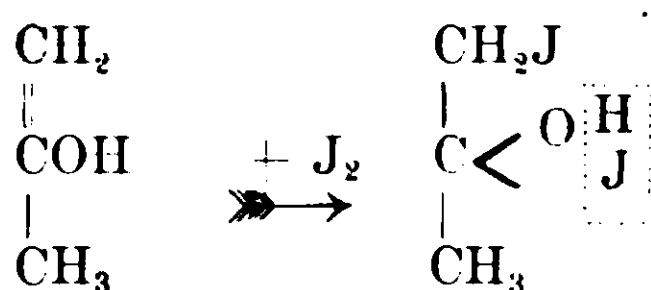
Però dai valori riportati nella tabella della parte sperimentale appare che la differenza fra la quantità di iodoformio trovato e quella calcolata è molto maggiore per l'aldeide che per l'acetone.

Si viene quindi a dedurre che l'aldeide con l'ipoiodito dà pure iodoformio, ma con rendimento minore.

Abbiamo ripetuto, operando nello stesso modo, le medesime reazioni per l'alcool: il rendimento in iodoformio, per quest'ultimo, è minimo. Con l'alcool, molto probabilmente, parte dell' ipoiodito presente agisce, in un primo tempo, come ossidante e non come iodurante: trasforma cioè l'alcool in aldeide riducendosi a ioduro di potassio, cosicchè una quantità minima di ipoiodito si impegna nella formazione del iodoformio. La teoria più accreditata sul meccanismo di reazione del iodoformio è quella che ammette possa l'acetone, anzichè reagire nella forma chetonica, reagire nella forma enolica con l'ipoiodito.

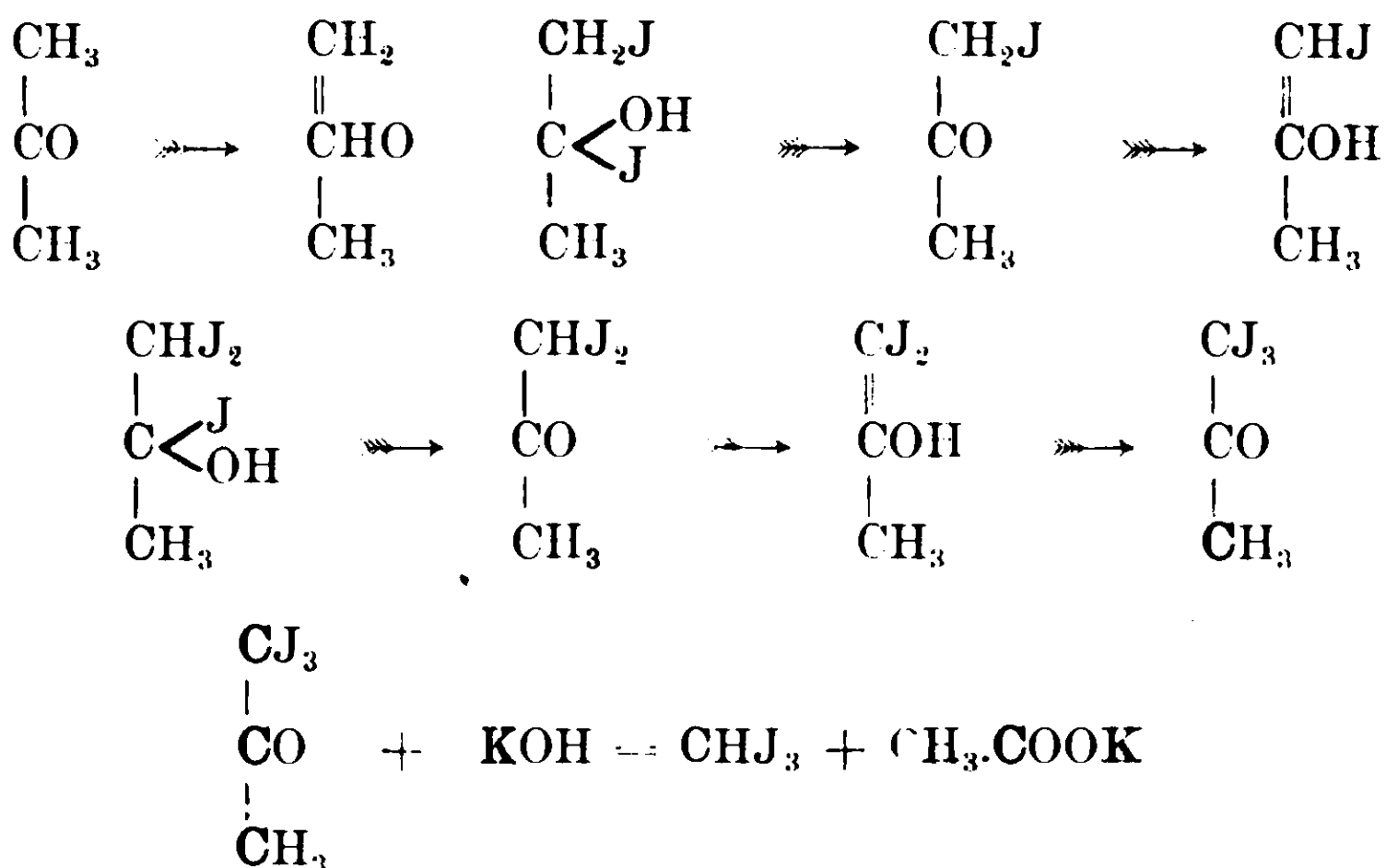
(1) G. Ch., *42*, II, 54, 1912.

L'ipoiodito si scinderebbe in modo da liberare due atomi di iodio che andrebbero a saturare il doppio legame.

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ COH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + J_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2J \\ | \\ C<^{O\,H}_{\;\;\,J} \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Per azione della potassa si eliminerebbe poi HJ e si formerebbe il $CH_2J—CO-CH_3$. Il monoiodoacetone nella forma enolica addizionerebbe ancora nuovo iodo, dando $CHJ_2—CH(OJ)—CH_3$ il quale, a sua volta, eliminerebbe HJ e passerebbe a $CHJ_2—CO—CH_3$; e così via sino ad ottenere $CJ_3-CO-CH_3$. Il triiodoacetone, reagendo poi con l'idrato di potassio, darebbe iodoformio ed acetato di potassio secondo il seguente schema:

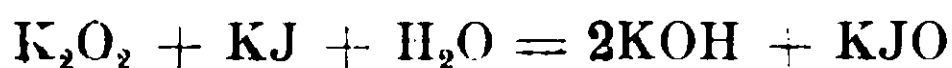
$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \quad \begin{matrix} CH_2J \\ | \\ C<^{OH}_{J} \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2J \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CHJ \\ \| \\ COH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CHJ_2 \\ | \\ C<^{J}_{OH} \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CHJ_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CJ_2 \\ \| \\ COH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CJ_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

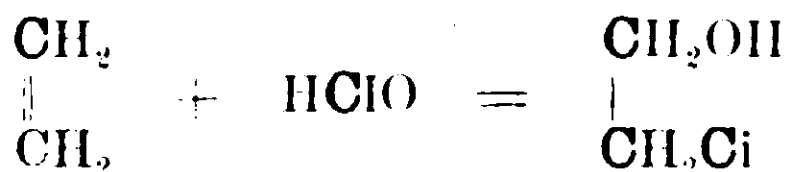
$$\begin{matrix} CJ_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + KOH = CHJ_3 + CH_3.COOK$$

Con questa teoria però non si spiega il modo di reagire dell'ipoiodito, nè risulta chiaro come questo ceda due atomi di iodio: ammettendo poi il ciclo di reazioni scritte, il 50 % dell'ipoiodito presente andrebbe perduto nella formazione dell'HJ, mentre dalla determinazione fatta per l'acetone il 93,42 % dell'ipoiodito calcolato dà iodoformio. A prima vista, per spiegare la maggiore quantità di iodio utilizzata, si potrebbe ammettere che 2 molecole di ipoiodito reagiscano fra di loro nel modo seguente:

$$2KJO = J_2 + K_2O_2;$$

il perossido di potassio poi reagendo sul ioduro darebbe nuovo iodio che, in presenza di alcali, rifornirebbe ipoiodito e quindi iodoformio:

$$K_2O_2 + KJ + H_2O = 2KOH + KJO$$

Questa reazione è però poco probabile poichè se l'ipoiodito reagisse nel modo indicato, quando in soluzione non fossero più esistenti ioduri, si avrebbe uno svolgimento d'ossigeno, ciò che non si verifica mai; d'altra parte l'azione ossidante della soluzione, per la presenza di un perossido, dovrebbe essere molto più energica.

Per cui siamo indotti ad ammettere che il meccanismo della reazione si effettui in modo diverso. Per l'analogia esistente tra gli ipoioditi e gli ipocloriti (i quali possono saturare i doppi legami dando le glicolcloridrine

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + HClO = \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

si può ammettere che anche l'ipoiodito si addizioni integralmente all'acetone nella forma enolica e si formi iodoformio precisamente secondo il ciclo di reazioni seguenti:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ COH \\ | \\ CH_3 \end{array} \xrightarrow{+KIO} \begin{array}{c} CH_2I \\ | \\ C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OK \end{matrix} \\ | \\ CH_3 \end{array} \xrightarrow{-KOH} \begin{array}{c} CH_2I \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CHI \\ \| \\ COH \\ | \\ CH_3 \end{array} \xrightarrow{+KIO}$$

$$\begin{array}{c} CHI_2 \\ | \\ C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OK \end{matrix} \\ | \\ CH_3 \end{array} \xrightarrow{-KOH} \begin{array}{c} CI_2 \\ \| \\ COH \\ | \\ CH_3 \end{array} \xrightarrow{+KOI} \begin{array}{c} CI_3 \\ | \\ C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OK \end{matrix} \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CHI_3 \\ \\ COOK \\ | \\ CH_3 \end{array}.$$

Per l'aldeide si avrebbe:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown H \end{matrix} \end{array} \xrightarrow{+KIO} \begin{array}{c} CH_2I \\ | \\ CH\begin{matrix} \diagup OK \\ \diagdown OH \end{matrix} \end{array} \xrightarrow{-KOH} \begin{array}{c} CHI \\ \| \\ C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown OH \end{matrix} \end{array} \xrightarrow{+KIO} \begin{array}{c} CHI_2 \\ | \\ CH\begin{matrix} \diagup OK \\ \diagdown OH \end{matrix} \end{array}$$

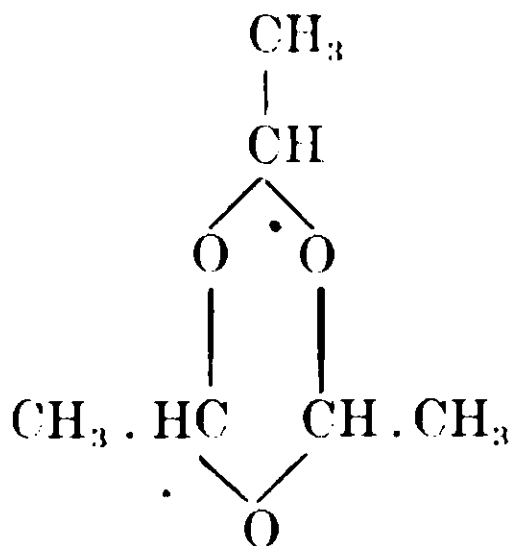
$$\begin{array}{c} CHI_2 \\ \| \\ C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown OH \end{matrix} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CI_3 \\ | \\ CH\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OK \end{matrix} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CHI_3 \\ HCOOH \end{array}$$

Ciò ammettendo si verrebbe anche a spiegare il perchè con la aldeide si ottengono quantità di iodoformio relativamente molto inferiori a quelle che si ottengono con l'acetone; fatto che dipenderebbe dalla minore mobilità, nell'aldeide, dell'atomo di idrogeno, che dà la forma enolica.

Secondo questa ipotesi è necessario, per la possibile formazione del iodoformio, il passaggio della forma chetonica ad enolica.

***

Per riconfermare questa ultima supposizione, abbiamo tentato di preparare il iodoformio con la paraldeide, ove, come si vede dalla formula generalmente ammessa, non esiste forma enolica e quindi la possibile presenza di un doppio legame:

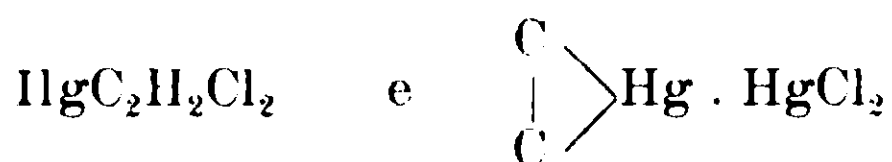
$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ & CH & \\ & / \quad \backslash & \\ & O \quad O & \\ & | \quad\quad | & \\ CH_3 . HC & & CH . CH_3 \\ & \backslash \quad / & \\ & O & \end{array}$$

Sempre operando nello stesso modo non siamo riusciti ad ottenere iodoformio.

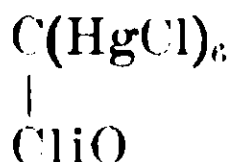
Benchè l'ipotesi esposta facesse prevedere che per l'azione dell'ipoiodito sull'acetilene non si dovesse produrre iodoformio, effettuandosi soltanto le reazioni citate, ne abbiamo tentata la preparazione. I risultati furono negativi.

Abbiamo ottenuto, come già avevevano ottenuto Biltze e Küppers ([1]) del iodo-acetilene. Secondo i citati autori, la reazione avverrebbe nel modo seguente:

$$CH \equiv CH + 2HJO = C_2J_2 + 2H_2O$$

Il iodoformio è stato però ottenuto dagli acetiluri ([2]) e specialmenta dall'acetiluro di mercurio, a cui il Kaiser ([3]) diede la formula:

$$HgC_2H_2Cl_2 \qquad e \qquad \begin{array}{c} C \\ | \\ C \end{array} \!\!> Hg . HgCl_2$$

che per ulteriori studi di Heinrich Biltz e Mumm ([4]) venne riconosciuta inesatta. L'acetiluro di mercurio, dal quale il Le Conte ottenne il iodoformio con ipoiodito, avrebbe invece, secondo Biltz e Mumm la formula

$$\begin{array}{l} C(HgCl)_3 \\ | \\ ClIO \end{array}$$

([1]) B., XXXVII. 4415.

([2]) Z.. II (1902) 1499, Le Conte.

([3]) American. Chem. Journ., 15-437 (1893).

([4]) B., XXXVII. 4417.

che facilmente si trasforma in aldeide, e quindi con ipoiodito può dare iodoformio.

Da tutto quello che abbiamo precedentemente esposto, si deve ammettere che nel meccanismo della reazione del iodoformio si formino. tra l'ipoiodito e l'aldeide o l'acetone dei prodotti di addizione, per cui il doppio legame dell'aldeide o dell'acetone reagenti nella forma enolica viene saturato in modo analogo a quello che avviene per i derivati etilenici con l'ipoclorito.

Inoltre dalle esperienze eseguite risulta interessante il fatto che la formazione del iodoformio non potrebbe avere luogo se la sostanza che reagisce con l'ipoiodito non ha la possibilità di passare dalla forma chetonica alla forma enolica, dando così un composto a doppio legame.

PARTE SPERIMENTALE.

Le esperienze furono eseguite ad una temperatura costante di 12°. In un pallone tarato di 1000 cc. si versarono 900 cc. di una soluzione di iodo in ioduro di potassio contenente sciolti grammi 0,01326 di iodo per cc.

A questi si aggiunsero cc. 100 di una soluzione di idrato sodico contenente gr. 0,0982 di NaOH per cc.

Nei diversi intervalli di tempo, segnati nella tabella qui sotto vennero prelevati 100 cc. della miscela e versati in diversi palloncini tarati di 150 cc. contenenti ciascuno cc. 2 di aldeide, quasi istantaneamente si formò iodoformio. Il iodoformio venne poi dosato nel seguente modo. Il liquido da cui si era depositato il iodoformio si portò a 150 cc. con etere, previamente lavato, poi trattato con cloruro di calcio e distillato. Si agitò poi energicamente al fine di favorire la soluzione del iodoformio in etere: dalla soluzione eterea si tolsero 24 cc. che vennero poi trattati con potassa alcoolica e scaldati a debole calore a b. m. fino ad evaporazione completa dell'etere; poi per circa 10 minuti all'ebollizione.

L'alcool in eccesso fu distillato e sul residuo, acidificato con acido nitrico, si operò la determinazione del ioduro di potassio formato col metodo di Volhard. Si ottennero così i valori qui sotto riportati, che sostituiti nella formula:

$$K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

diedero per K i valori segnati nell'ultima colonna:

Tempo in $^1/_{300}$ di minuto	Numero dei cc. di $AgNO_3$ $N/_{10}$ corrispondenti al CHJ_3 formatosi	CHI_3 formato	NaIO in Mol.	X	K
0	46,5588	0,6115	0,004662 (a	—	
23	20,2323	0.212439	0,001619 (a-x I)	0 003043	1,758
60	7,6007	0,080437	0,000613 (a-x »)	0 004049	2,37
145	4,1250	0,043312	0,000330 (a-x »)	0,004332	1 94
280	2,9464	0,030937	0,000235 (a-x IV)	0,004427	1,44
					1,877 (val. medio)

Questi valori sono le medie di una serie di esperienze e sono dello stesso ordine di grandezza di quelli ottenuti, col metodo già citato, dallo Schwicker [1].

Bologna, Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Derivati del perinaftindantrione
Nota IV di G. ERRERA e F. SORGÉS

(Giunta il 19 luglio 1913).

Azione dell'anilina.

Se ad una soluzione alcoolica concentrata e calda dell'idrato, o dell'alcoolato, del perinaftindantrione [2] si aggiunge poco più di una molecola di anilina, il liquido si colora in bruno e si rapprende rapidamente in un ammasso di cristalli raggruppati a rosette. Si lascia in riposo per qualche tempo, si filtra quindi alla pompa e si lava il prodotto con alcool freddo che lo discioglie pochissimo, il rendimento è quasi il teorico.

(1) Z. phys. Ch. 16 (303-914).
(2) Errera, Gazzetta chimica XLIII, 1, 584, (1913).

La sostanza è già sufficientemente pura per la analisi, che diede i risultati richiesti dal prodotto di addizione di una molecola del chetone e di una di anilina.

Da gr. 0,1796 si formarono gr. 0,0746 d'acqua e gr. 0,4928 di anidride carbonica.

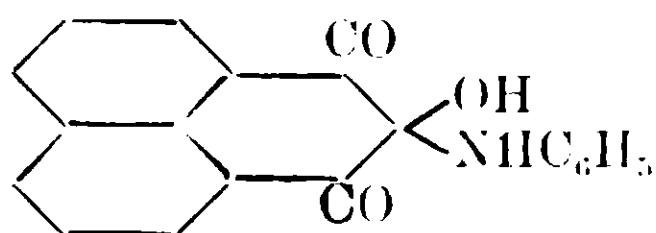
Da gr. 0.1928 si svilupparono cc. 8 di azoto alla temperatura di 20° ed alla pressione ridotta a zero di 752 mm.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_{13}NO_3$: C 75,25; H 4,29; N 4,62; O 15,84

Trovato: C 74,83; H 4,62; N 4,68; O 15,87.

La formola di struttura è da supporre analoga a quella dell'idrato e dell'alcoolato del perinaftindantrione, corrispondente cioè ad un *anilinoossiperinaftindandione*.

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} CO \\ \\ CO \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ NHC_6H_5 \end{matrix}$$

La sostanza alla luce si colora lentamente in bruno, è insolubile nell'acqua, poco solubile a freddo nei solventi ordinari, di più a caldo, ma si va allora più o meno rapidamente decomponendo. Riscaldata in tubicino capillare si decompone annerendo verso i 130°, riscaldata a lungo si altera anche a temperatura molto inferiore.

Si ottengono prodotti di decomposizione ben definiti quando si riscaldi la sostanza in seno ad un solvente a punto di ebollizione elevato come lo xilene. Se si fanno ricadere gr. 5 del prodotto con 75 cc. circa di liquido, avviene da principio la soluzione completa, ma ben presto si incomincia a formare un precipitato bruno-cristallino la cui quantità va poco a poco aumentando; contemporaneamente si forma acqua che si condensa in goccioline sul tubo del refrigerante. Trascorsa qualche ora si lascia raffreddare, e dopo un lungo riposo si decantano dai cristalli aghiformi, che tappezzano il fondo del recipiente, le acque madri colorate in verde con riflessi rossastri.

Il precipitato si estrae ripetutamente o con xilene o meglio, se la operazione fu fatta in piccolo, con benzolo, adoperando ogni volta una quantità di liquido molto inferiore a quella necessaria alla soluzione completa. Questo assume da principio un colore verde che va, mano mano che procede la estrazione, volgendo all'azzurro; si

raccolgono a parte le soluzioni che hanno una tinta azzurra ben netta e da queste per concentrazione si ottiene una sostanza ben cristallizzata in aghi quasi neri a riflessi metallici. Le soluzioni verdi per evaporazione lasciano depositare insieme alla predetta un'altra sostanza in cristallini rossi, che si possono separare soltanto mediante una lunga serie di cristallizzazioni frazionate, ed è appunto al miscuglio delle due che si deve il colore verde dei liquidi. Durante il processo di purificaziene si elimina poco a poco una polvere bruna amorfa, molto meno solubile, che non abbiamo esaminata.

L'analisi della prima diede i risultati seguenti.

Da gr. 0,2207 si formarono gr. 0,0813 d'acqua e gr. 0,6501 di anidride carbonica.

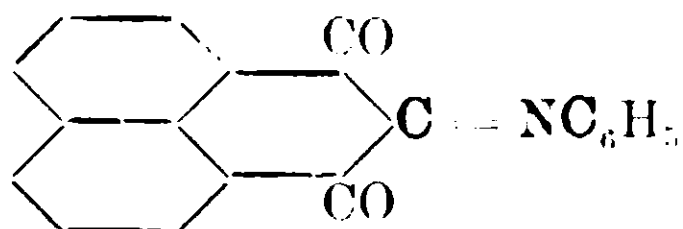
Da gr. 0,2256 si svilupparono cc. 10,2 di azoto alla temperatura di 24° ed alla pressione ridotta a zero di 764 mm.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{11}NO_2$: C 80 ; H 3,86 ; N 4.91 ; O 11,23

Trovato: C 80,34 ; H 3,90 , N 5,07 ; O 10,69.

La struttura è probabilmente quella di una *perinaftindantrion-monofenilimina*.

$$\begin{matrix} & CO \\ & C = NC_6H_5 \\ & CO \end{matrix}$$

risultante dal prodotto di addizione per eliminazione di una molecola d'acqua. La sostanza cristallizza in aghi nero-azzurri insolubili nell'acqua e nell'alcool, solubili poco a freddo molto meglio a caldo nella benzina, nello xilene, nell'acido acetico con colore azzurro d'indaco intenso. Riscaldata in tubo capillare incomincia a fondere a 250° ed è completamente fusa a 259° in un liquido vischioso.

L'analisi della seconda sostanza diede i risultati seguenti.

Da gr. 0,1886 si formarono gr 0,0700 d'acqua e gr. 0,5487 di anidride carbonica.

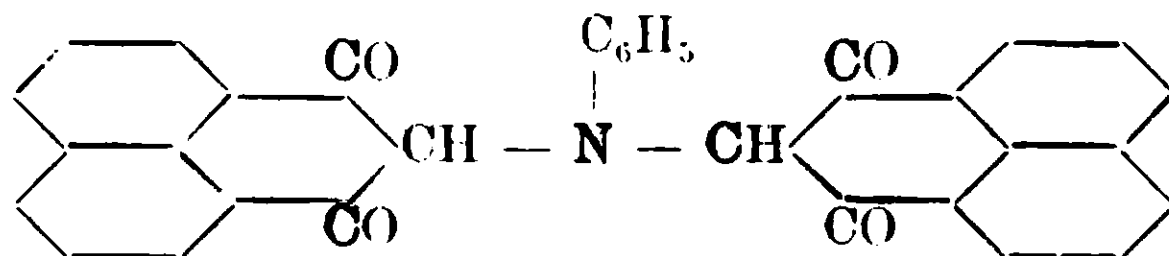
Da gr. 0,1238 si svilupparono cc. 3,2 di azoto alla temperatura di 26° ed alla pressione ridotta a zero di 758 mm.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{32}H_{19}NO_4$: C 79,83 ; H 3,95 ; N 2,91 ; O 13.31

Trovato: C 79,35 ; H 4,12 ; N 2,85 ; O 13,68.

La struttura è probabilmente quella di una *diperinaftindandionilanilina*.

$$(C_{10}H_6)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH - \underset{}{\overset{C_6H_5}{N}} - CH\langle{}^{CO}_{CO}\rangle(C_{10}H_6)$$

poichè è da escludere la formola enolica che lascierebbe prevedere proprietà acide, la sostanza esendo insolubile nelle basi. Il grado di ossidazione non è quello del naftindantrione, ma quello del diossichetoperinaftindene (loco citato pag. 588), si deve quindi ammettere uno di quei fenomeni di autoriduzione già più volte notati in questo gruppo. La sostanza è insolubile nell'acqua e nell'alcool, si discioglie un po' nell'acido acetico e nella benzina, meglio nello xilene da cui si deposita per raffreddamento in cristalli aciculari rosso bruni raggruppati a stella; si decompone annerendo verso i 300°.

Il prodotto di addizione dell'anilina al trichetone si discioglie facilmente a caldo in acqua acidulata con acido cloridrico; se si lascia raffreddare cristallizza solo l'idrato del trichetone, ma se si fa bollire, dal liquido sufficientemente concentrato si deposita un miscuglio di sostanze poco solubili, dal quale siamo riusciti ad isolare con difficoltà e in quantità molto variabili un solo composto ben definito. Perciò il miscuglio separato alla pompa dalle acque madri si lava in alcool freddo e si cristallizza prima dalla piridina acquosa, poi dall'acido acetico.

Si ottengono così degli aghi o laminette brune fondenti con decomposizione a 222-225°, poco solubili nell'alcool e nell'acido acetico, pochissimo nella benzina e nello xilene, la cui analisi lascia incerti tra le due formule $C_{19}H_{13}NO_4$ e $C_{19}H_{15}NO_4$.

I. Da gr. 0,2149 di sostanza risultarono gr. 0,0884 d'acqua e gr. 0,5476 di anidride carbonica.

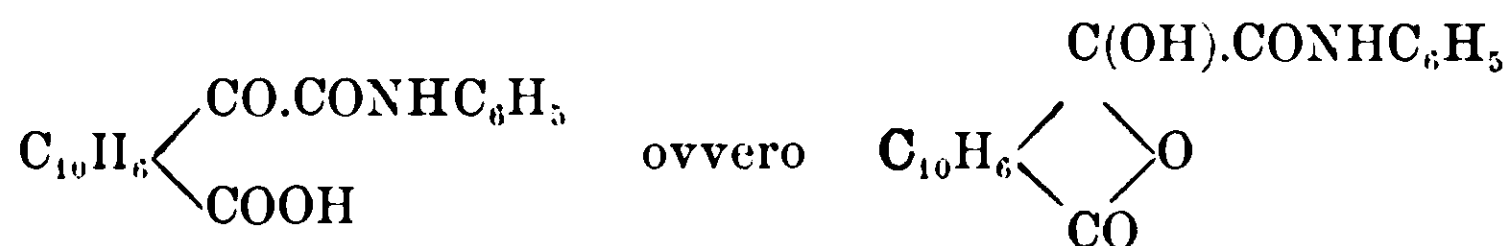
II. Da gr. 0,2097 di sostanza risultarono gr. 0,0849 d'acqua e gr. 0,5631 di anidride carbonica.

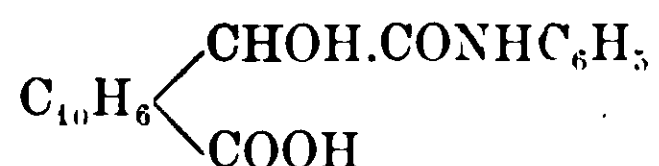
III. Da gr. 0,2268 di sostanza si svilupparono cmc. 9,2 di azoto alla temperatura di 24° ed alla pressione ridotta a zero di 762 mm.

E in cento parti:

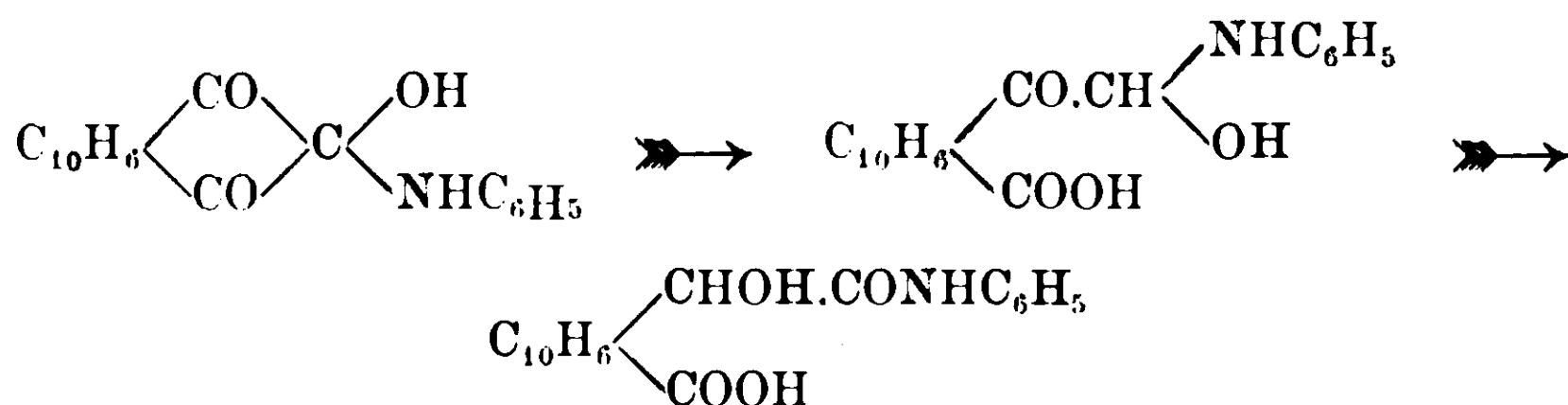
	Trovato			Calcolato per	
	I	II	III	$C_{19}H_{13}NO_4$	$C_{19}H_{15}NO_4$
C	71,46	71.22		71,47	71.03
H	4,57	4,50		4,08	4,67
N			4,55	4,39	4,36
O				20.06	19,94

La prima formola sarebbe quella di una monoanilide dell'acido naftalonico (1)

$$C_{10}H_6\begin{cases}CO.CONHC_6H_5\\COOH\end{cases} \quad \text{ovvero} \quad C_{10}H_6\begin{cases}C(OH).CONHC_6H_5\\ \qquad\quad \rangle O\\CO\end{cases}$$

La seconda di una monoanilide

$$C_{10}H_6\begin{cases}CHOH.CONHC_6H_5\\COOH\end{cases}$$

che risulterebbe dal prodotto primitivo per semplice idratazione con spezzamento dell'anello e conseguente trasposizione atomica (2)

$$C_{10}H_6\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C\begin{cases}OH\\NHC_6H_5\end{cases} \longrightarrow C_{10}H_6\begin{cases}CO.CH\begin{cases}NHC_6H_5\\OH\end{cases}\\COOH\end{cases} \longrightarrow$$

$$C_{10}H_6\begin{cases}CHOH.CONHC_6H_5\\COOH\end{cases}$$

mentre nella prima ipotesi si dovrebbe supporre una ulteriore ossidazione.

La sostanza si discioglie nella piridina senza combinarvisi; ha però deboli proprietà acide, poichè si discioglie a caldo, benchè con qualche difficoltà, nel carbonato sodico, dando un liquido giallo chiaro che precipita per aggiunta di acido cloridrico. Questo comportamento starebbe piuttosto a favore della prima ipotesi, quando si ammetta l'esistenza dell'anello.

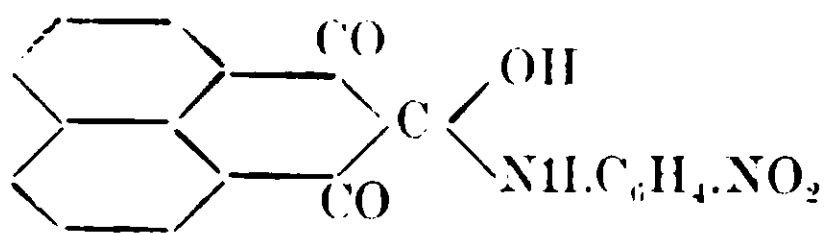
Contro la seconda ipotesi starebbe anche il fatto che pel prodotto, specialmente cristallizzato dall'acido acetico. sarebbe da aspettarsi la formazione di un lattone, e quindi una molecola d'acqua di meno.

Abbiamo rinunciato a risolvere il problema, che per sè stesso non presenterebbe alcuna difficoltà, per il rendimento variabile, ma sempre scarso, della reazione.

(1) Errera e Cuffaro, Gazzetta Chimica, XLI, II, 809 (1911).

(2) Confronta la trasformazione del tricheitoidrindene in acido fenilgliossalortocarbonico e quindi in acido ftalidecarbonico (Ruhemann, Journ. of the Chem. Soc., XCVII, 2026-1910).

Metanitroanilinaossiperinaftindandione

$$C_{10}H_6 \left< \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right> C \left< \begin{matrix} OH \\ NH.C_6H_4.NO_2 \end{matrix} \right.$$

Gr. 1 dell'alcoolato del trichetone venne fatto ricadere per alcuni minuti in soluzione acetica con gr. 0,6 di m-nitroanilina; si separò per raffreddamento una sostanza cristallina bruna che al microscopio appare costituita da laminette allungate, che è pochissimo solubile nei solventi ordinarii, e che fu analizzata dopo semplice lavamento con acido acetico senza ulteriore purificazione. Riscaldata in tubo capillare fino a 320° si annerisce un po', senza manifestare segni di una alterazione profonda.

Da gr. 0,2236 di sostanza risultarono cc. 16,2 di azoto alla temperatura di 25° ed alla pressione ridotta a zero di 763 mm.

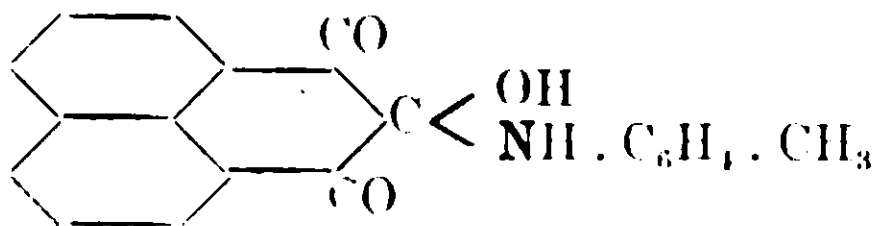
Da gr. 0,2169 di sostanza si ebbero gr. 0,0826 di acqua e gr. 0,6282 di anidride carbonica.

E in cento parti

Calcolato per $C_{19}H_{12}N_2O_5$: C 65,52; H 3,45; N 8,05; O 22,98.

Trovato: C 65,07; H 3,50; N 8,01; O 23,42.

Paratoluidinoossiperinaftindandione.

$$C_{10}H_6 \left< \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right> C \left< \begin{matrix} OH \\ NH.C_6H_4.CH_3 \end{matrix} \right.$$

Fu preparato come il prodotto di addizione colla anilina cioè in soluzione alcoolica, e si forma colla stessa facilità. Ha aspetto analogo, cristallizza cioè in minutissimi aghetti gialli, riscaldato in tubo capillare si decompone annerendo poco al di sopra dei 100°, si decompone pure quando venga fatto bollire in soluzione xilenica.

Da gr. 0,2176 di sostanza si svilupparono cc. 8,4 di azoto alla temperatura di 26° ed alla pressione ridotta a zero di 762 mm.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{15}NO_3$: N 4,41; Trovato: N 4.29.

Condensazione colla urea.

Se ad una soluzione acetica calda del trichetone si aggiunge urea in eccesso (3 parti di alcoolato per 1 di urea) il liquido si fa di colore rosso più cupo e si forma subito un precipitato polveroso

giallastro, che si purifica ricristallizzandolo dall'acido acetico dal quale si separa sotto forma di croste cristalline quasi incolori. È pochissimo solubile nella benzina e nello xilene, meglio nell'acqua e nell'alcool, meglio ancora nell'acido acetico, si discioglie assai facilmente nel carbonato sodico anche diluito e freddo e viene precipitato dagli acidi; si decompone verso i 250° annerendo.

I. Da gr. 0,2697 di sostanza risultarono gr. 0,0872 di acqua e gr. 0,6524 di anidride carbonica.

II. Da gr. 0,2155 di sostanza risultarono gr. 0,0701 di acqua e gr. 0,5222 di anidride carbonica.

III. Da gr. 0,1890 di sostanza si svilupparono cc. 18,8 di azoto alla temperatura di 27° ed alla pressione ridotta a zero di 760 mm.

E in cento parti.

Calcolato per $C_{14}H_8N_2O_3$: C 66,67 ; H 3,17 ; N 11,11 ; O 19,05.

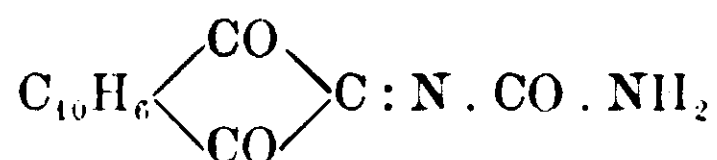
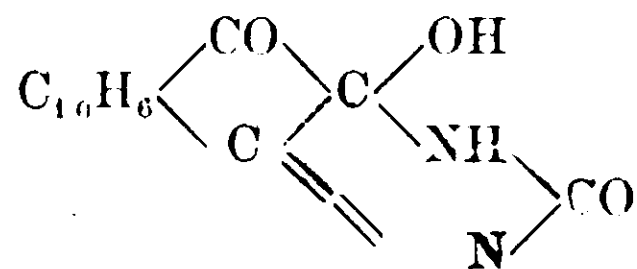
Trovato I : C 65,96 ; H 3,59

» II e III : C 66,09 ; H 3,61 N 10,98.

L'analisi dimostra che la condensazione è avvenuta con eliminazione di una molecola d'acqua, e che non si tratta di una semplice addizione come nei casi precedenti. Sono in corso le esperienze per decidere se la struttura corrisponda alla formula

$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C : N . CO . NH_2$$

o non piuttosto alla

$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{matrix} CO \\ C \end{matrix} \right\rangle C \left\langle \begin{matrix} OH \\ NH \end{matrix} \right\rangle \!\! \begin{matrix} \\ CO \\ N \end{matrix}$$

con formazione di un nuovo anello.

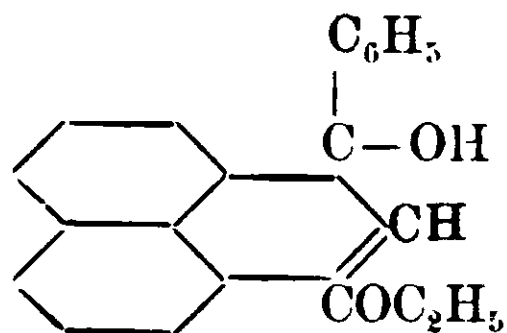
Palermo, Istituto chimico della R. Università.

Derivati dell'ossichetoperinaftindene

Nota di E. CALDERARO

(Giunta il 19 luglio 1913).

Etere del fenildiossiperinaftindene

C_6H_5
|
C—OH
CH
COC_2H_5

Allo scopo di mettere in evidenza la presenza del gruppo chetonico nell'ossichetoperinaftindene (1) sul quale i consueti reattivi dei chetoni non reagiscono in modo normale, ho tentata la reazione di Grignard. A tal uopo in una soluzione eterea di bromuro di fenilmagnesio preparata con gr. 2,7 di magnesio, gr. 20 di bromobenzolo e cc. 50 di etere anidro con aggiunta di un cristallino di iodio per facilitare la reazione, versai a piccole porzioni gr. 12 di etere etilico deil'ossichetoperinaftindene ben secco, finemente polverizzato e sospeso in cc. 50 di etere anidro.

La reazione è molto vivace ed avviene con sviluppo di calore tale da provocare l'ebullizione dell'etere e contemporaneamente il perinaftindandione si discioglie nel reattivo di Grignard che assume una colorazione rosso-bruna. Dopo che la mescolanza è avvenuta, si riscalda ancora a b. m. per 4 ore circa e si osserva che durante il riscaldamento si forma un precipitato bianco sotto forma di polvere finissima. Si lascia raffreddare e si tratta tutto con acqua fredda e poi con acido cloridrico diluito fino a reazione acida. Si separa il liquido etereo colorato in rosso-bruno intenso e, dopo asciugato con cloruro di calcio fuso, si distilla. Allontanato l'etere, rimane un olio denso, bruno. che. dopo raffreddamento o dopo lungo riposo, si rapprende in una massa di cristalli. Si è trovato conveniente non separare i cristalli, ma distillare tutto in corrente di vapor d'acqua; passa la bromobenzina e rimane una polvere rossiccia che si cristallizza da un miscuglio di benzolo e ligroina. Si deposita sotto forma di croste cristalline, dure, di color giallo-bruno. Fondono a 156°-157°.

(1) Errera, Gazz. chim. 41. I, 191. (1911).

L'analisi diede i seguenti risultati che conducono alla formula scritta sopra.

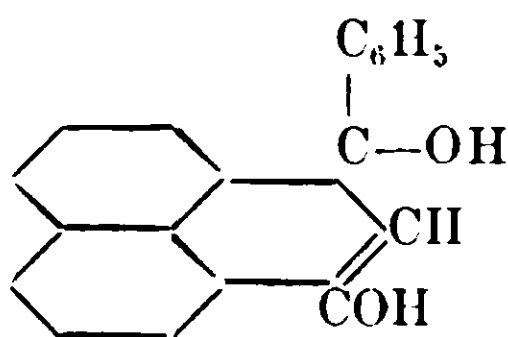
Gr. 0,1976 di sostanza diedero gr. 0,1144 di acqua e gr. 0.6040 di anidride carbonica.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{21}H_{18}O_2$: C 83,44 ; H 5,95. Trovato : C 83,35 ; H 6,43.

La sostanza è solubilissima in etere e cloroformio, meno in acido acetico e benzolo, poco solubile in ligroina.

Fenildiossiperinaftindene

C_6H_5
|
C—OH
CH
COH

Si ottiene per saponificazione del suo etere etilico.

Con potassa alcolica però non si raggiunge lo scopo perchè si forma in massima parte una sostanza nera che non si potè cristallizzare. Si ha invece un buon rendimento saponificando con acido cloridrico. A tal uopo gr. 1 di etere etilico del fenildiossiperinaftindene e 15 cc. di acido cloridrico concentrato (d = 1,16) si riscaldano in tubo chiuso per 2 ore alla temperatura di 130°-140°.

Il prodotto, lavato con acqua, si fa bollire con una soluzione diluita di idrato potassico nella quale si scioglie in massima parte. Si filtra, e dal filtrato limpido e di color giallo bruno l'acido cloridrico precipita una polvere gialla.

Questa si scioglie poco in benzolo bollente e si separa a freddo, dopo aver concentrato la soluzione a circa $^1/_4$ del suo volume primitivo, sotto forma di polvere cristallina gialla lucente. E' abbastanza solubile in alcool dal quale cristallizza in cristalli di color giallo bruno. Fonde a 253°-254°.

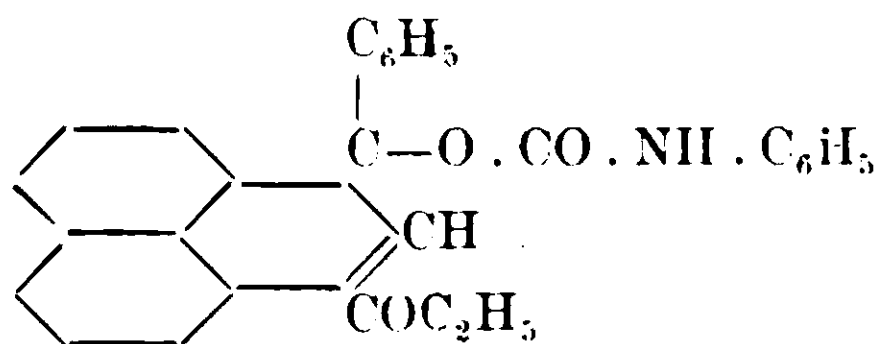
Gr. 0,2376 di sostanza diedero gr. 0,1140 di acqua e gr. 0,7235 di anidride carbonica.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{14}O_2$: C 83,21 ; H 5,10. Trovato: C 83,04 ; H 5,33.

La sostanza è pochissimo solubile nell'etere di petrolio, di più nel benzolo, meglio nell'alcool e nell'acido acetico. Si discioglie con molta facilità nelle basi.

Addizione dell'etere del fenildiossiperinaftindene all'isocianato di fenile.

C_6H_5
$C-O.CO.NH.C_6H_5$
$>CH$
COC_2H_5

Gr. uno dell'etere e gocce 20 circa di isocianato di fenile si riscaldano in tubo chiuso per 2 ore alla temperatura di 120°-130°. Il prodotto della reazione giallo-cristallino si lava con etere di petrolio per asportare l'isocianato di fenile che non ha reagito e si cristallizza dall'etere acetico.

Si ottengono così, dopo concentrazione e raffreddamento del solvente, degli aghi setacei gialli che fondono a 183°-184°.

Diede all'analisi i seguenti risultati:

Da gr. 0,2421 di sostanza si ebbero gr. 0,1230 di acqua e gr. 0,7048 di anidride carbonica.

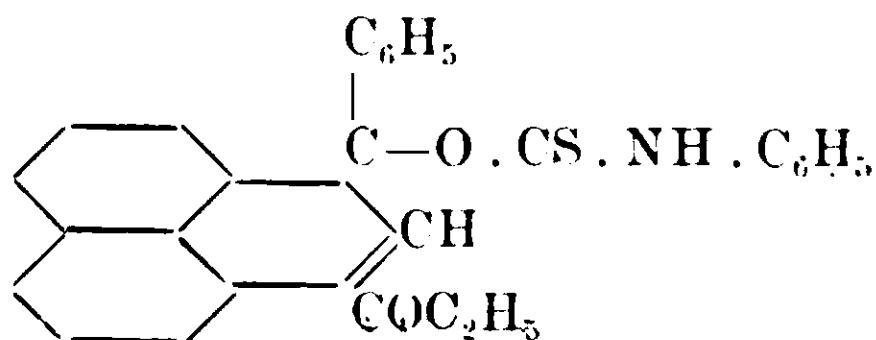
Da gr. 0,1850 di sostanza si ebbero cc. 6 di azoto alla pressione di 763 e a 25°.

In cento parti:

Calcolato per $C_{28}H_{23}O_3N$		Trovato
C	79,80	79,35
H	5,46	5,64
N	3,32	3,63

Il composto è solubile in alcool, cloroformio, solfuro di carbonio, etere, benzolo, etere acetico, insolubile in acqua.

Prodotto di addizione coll'isosolfocianato di fenile

C_6H_5
$C-O.CS.NH.C_6H_5$
$>CH$
COC_2H_5

L'etere etilico mescolato alla quantità calcolata di isosolfocianato di fenile si riscalda in tubo chiuso per circa 3 ore alla temperatura di 140°-150°. Il prodotto della reazione si lava con etere di petrolio e si cristallizza dall'alcool. Si ottengono, dopo concentrazione, dei cristallI tabulari giallo-bruni che fondono a 128°-129°.

La determinazione di azoto diede i seguenti risultati:

gr. 0,4206 di sostanza diedero cc. 10,2 di azoto alla pressione di 763,5 e alla temp. di 24°.

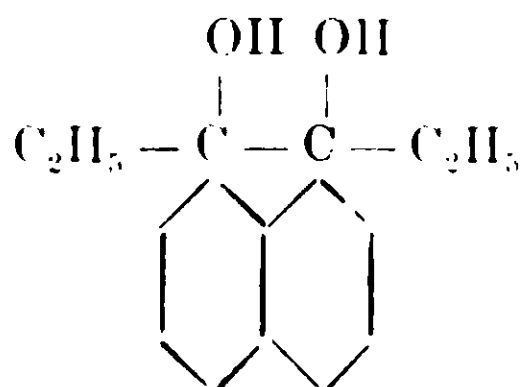
In cento parti:

Calcolato per $C_{28}H_{23}O_2SN$: N 3,20. Trovato: N 2,73.

La sostanza è abbastanza solubile in alcool e benzolo, dI più in etere acetico e cloroformio.

In appendice a questo trascrivo la preparazione del dietil-diossi-idro-acenaftene che feci allo scopo di ricavarne alcuni derivati che poi non potei ottenere.

Dietil-diossi-diidro-acenaftene

$$
\begin{array}{c}
\quad OH \quad OH \\
\quad | \qquad | \\
C_2H_5 - C - C - C_2H_5
\end{array}
$$

Ad una soluzione eterea di bromuro di etilmagnesio preparata con gr. 6,6 di Mg, gr. 30 di bromuro di etile e cc. 100 di etere anidro, aggiunsi a piccole porzioni gr. 22 di acenaftenchinone finamente polverizzato e sospeso in cc. 100 di etere assoluto. L'etere entra in ebullizione e si colora in rosso-bruno intenso. Quando tutto il chinone si è aggiunto, si riscalda ancora per 4 ore a b. m., dopo di che si scompone il prodotto della reazione con acqua fredda e acido cloridrico diluito. Si ha in questo modo una polvere biancastra che viene separata per filtrazione alla pompa e lavata con etere. Cristallizza dall'alcool metilico in aghi perfettamente incolori che fondono a 197°-198°.

L'analisi diede i seguenti risultati che conducono alla formula $C_{16}H_{18}O_2$.

Gr. 0,1846 di sostanza diedero gr. 0,1270 di acqua e gr. 0,5346 di anidride carbonica.

In cento parti:

Calcolato per $C_{16}H_{18}O_2$: C 79,34; H 7,43. Trovato: C 78,97; H 7,64

La sostanza è insolubile in etere, cloroformio, benzolo, poco solubile in alcool metilico, etilico, meglio in acido acetico.

Palermo, Istituto chimico della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

Ricerche sugli idrazoni

Nota di L. VECCHIOTTI

I nitroidrazoni possono esistere, come ha dimostrato R. Ciusa, in diverse modificazioni cromoisomere (1). Non di tutti i nitroidrazoni però si riesce ad ottenere le diverse forme. Ammettendo che la forma rossa corrisponda al prodotto d'addizione interno — forma malenoide — I e la forma gialla corrisponda alla fumaroide II, nella quale la formazione del composto d'addizione interno non è possibile

$$\begin{array}{c} O_2N.C_6H_4-C-H \\ \vdots \qquad\quad \| \\ C_6H_5-N-N \\ | \\ R \\ \\ I \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} O_2N.C_6H_4-C-H \\ \| \\ N-N-C_6H_5 \\ | \\ R \\ \\ II \end{array}$$

si può intendere assai bene come in alcuni casi la forma rossa, p. es. del fenilidrazone dell'o-nitro-benzaldeide, sia la più stabile.

Infatti, come ammette R. Ciusa, la formazione di un anello pentatomico con un lato formato da una valenza secondaria impedirebbe il passaggio dalla forma malenoide alle fumaroide, forma stabile degli idrazoni. Non si capisce però ugualmente bene la mancanza della cromoisomeria in molti altri casi: evidentemente devono avere una notevole influenza sul fenomeno la natura e la posizione dei radicali che entrano nella molecola del nitroidrazone.

Per avere dei dati in proposito e per consiglio del dott. R. Ciusa ho preso in esame alcuni altri nitroidrazoni.

Fenilidrazoni.

Fenilidrazone della p-nitrobenzaldeide. — Cristalli d'un bel rosso granato a riflessi bluastri fondenti a 159° (2).

Nella preparazione di questo idrazone io ho potuto vedere qualche volta che il precipitato che si forma aggiungendo la soluzione di fenilidrazina alla soluzione dell aldeide è giallo chiaro. In un quarto d'ora circa la forma gialla si trasforma completamente nella rossa.

(1) R. Ciusa, Nitroderivati e nitroidrazoni. Rendiconti R. Acc. Lincei, XX. 2°, 578.

(2) B. 20, 1343.

Non sono però riuscito a stabilire quali sono le condizioni necessarie perchè questa forma gialla si possa sempre osservare. Risultati più costanti si ottengono invece sciogliendo la forma rossa in poco alcool e precipitando la soluzione calda con molta acqua calda. Si forma in questa maniera un precipitato rosso che in tre minuti circa diventa giallo. Questa forma gialla si presenta sotto forma di piccolissime pagliette che si conservano inalterate. A 97° diventa rossa trasformandosi nella modificazione rossa e fonde come questa a 159°. Si trasforma nella modificazione rossa dopo qualche minuto bagnandolo con alcool, come pure sfregandolo con una bacchetta di vetro.

p.Bromofenilidrazoni

p.Bromofenilidrazone dell'o.nitrobenzaldeide. — Aghi rossi fondenti a 189° (1). Non si riesce a trasformarlo in altra modificazione.

p.bromofenilidrazone della m.nitrobenzaldeide. — Cristalli aranciati aghiformi fondenti a 151° (2). Assai facilmente esiste anche in forma gialla.

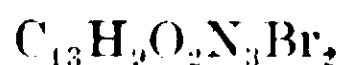
Preparando l'idrazone al solido modo si osserva che mescolati ai cristalli aranciati si trovano dei cristalli più chiari. Così pure precipitondo a caldo la soluzione alcoolica dell'idrazone con acqua si ha un precipitato giallo chiaro che dopo qualche tempo diventa aranciato. Non sono però riuscito ad isolare le due forme.

p-bromofenilidrazone della p-nitrobenzaldeide. — Aghi rossi fondenti a 156° (3): non pare che esista in una seconda forma.

o.p-bibromo-fenilidrazoni (4).

2.4.bibromofenilidrazone delle o.nitrobenzaldeide. — Si ottiene al solito modo dalla bibromofenilidrazina o.nitrobenzaldeide. Si purifica cristallizzandolo dall'alcool o dall'acido acetico glaciale. Cristalli aghiformi rosso arancio fondenti a 204-206°.

Gr. 0,1682 di sost. diedero ccm. 16,2 di N (t = 27°; p = 760 mm.).

$$C_{13}H_9O_2N_3Br_2$$

Calcolato: N 10,52. Trovato: N 10,63.

Non sono riuscito ad ottenerla in un'altra forma differente.

(1) C. 1905 (2) 1533

(2) C. 1905 (1) 1144.

(3) C. 1905 (2) 1533

(4) L'1-4 bibromo fenilidrazina si ottiene per diazotazione della bibromo anilina corrispondente e successiva riduzione con $SnCl_2$.

2.4.bibromofenilidrazone della m.nitrobenzaldeide. — Cristallizza dall'acido acetico glaciale in aghi gialli fondenti a 207°.

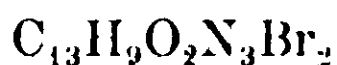
Gr. 0,1688 di sost. diedero cc. 16.4 di N (27°-760 mm.).

$C_{13}H_9O_2N_3Br_2$

Calcolato: N 10,52; Trovato: N 10,78.

Non sono riuscito ad ottenerlo in una seconda forma.

2.4.bibromofenilidrazone della p.nitrobenzaldeide. — Si ottiene al solito modo e cristallizza dall'alcool sotto forma di aghi rosso-arancio fondenti a 205°.

$C_{13}H_9O_2N_3Br_2$

Calcolato: N 10,52; Trovato: N. 10,83.

Sciolto in alcool e precipitato a caldo o a freddo con acqua si ha un precipitato formato di scagliette gialle.

A 140° questa forma gialla diventa rosso-arancio e fonde a 204°. La forma gialla si trasforma pure lasciata a sè dopo un certo tempo nella rosso-arancio più stabile: cristalizzandola dall'acido acetico si trasforma pure nella forma rosso-arancio.

Metilfenilidrazoni.

I metilfenilidrazoni delle aldeidi o- e m-nitrobenzoica furono già descritti sotto questo punto di vista esaurientemente da R. Ciusa e M. Padoa: il metilfenilidrazone della m.nitrobenzaldeide esiste nelle due modificazioni gialla e rossa; il metilfenilidrazone dell'o-nitrobenzaldeide esiste solo nella modificazione rossa.

Del metilfenilidrazone della p-nitrobenzaldeide fu già osservata dai suddetti A. A. l'esistenza delle due forme: io ho potuto confermare i dati non solo, ma ho potuto stabilire le condizioni per poter ottenere le due forme.

Forma rossa — fonde a 135°, si ottiene cristallizzando l'idrazone dalla benzina (90-100°) oppure riscaldando la forma gialla. A 130° la forma gialla diventa rossa.

Forma gialla — si ottiene cristallizzando rapidamente la forma rossa dall'alcool diluito (60 %) oppure dall'etere di petrolio; fonde a 132° e diventa rossa a 130°.

È bene riscaldare precedentemente il bagno, altrimenti si ha il punto di fusione della forma rossa 135°.

La forma gialla si ottiene pure triturando in un mortaio la

forma rossa con un cristallino della gialla; oppure aggiungendo alla forma rossa sospesa nell'etere di petrolio un germe della fforma gialla [1].

Benzilfenilidrazoni

Nella speranza che i benzilfenilidrazoni si potessero comportare come i metilfenilidrazoni furono studiati il:

Benzilfenilidrazone dell'o-nitrobenzaldeide — Si separa dal miscuglio caldo di benzilfenilidrazina, aldeide e acido acetico in alcool sotto forma di cristalli rosso-vivo che ricristallizzati dall'alcool diventano gialli. P. f. 105-106°

gr. 0,2016 di sost. diedero ccm. 22,8 di N (t = 15°, p = 748 mm.

$C_{20}H_{17}O_2N_3$. Calcolato: N 12.68. Trovato: N 13.02.

Non si riesce da nessun solvente ad ottenere la forma rossa: cristallizzando l'idrazone dall'acido acetico si osserva la formazione di germi rossi. Non sono però riuscito ad isolare le due forme.

Benzilfenilidrazone della m-nitrobenzaldeide [2] — Cristalli gialli fondenti a 140-141°. Non si poterono in alcun modo trasformare in altra modificazione.

Benzilfenilidrazone della p-nitrobenzaldeide — Cristalli gialli fondenti a 130°.

gr. 0'1250 di sost. diedero ccm. 14,2 di N (t = 15°, p = 748 mm.)

$C_{20}H_{17}O_2N_3$. Calc.: N 12.68. Trovato: N 13.08.

Cristallizza da tutti i solventi nella forma gialla. Sciolto in alcool e precipitato con acqua si ha ancora la forma gialla: si formano però mescolati alla forma gialla dei germi rossi che non aumentano ulteriormente e che spariscono poi ritrasformandosi nella modificazione gialla in pochi giorni. Scaldata nel tubicino la forma gialla diventa rossa a 125°.

p-Nitrofenilidrazoni

p. Nitrofenilidrazone dell'aldeide cinnamica [3] — Cristallizza dall'acido acetico glaciale in aghi rosso-scuri fondenti a 194°.

gr. 0,1400 diedero 18,6 ccm. di N, t = 11°, p = 765 mm.

$C_{15}H_{13}O_2N_3$. Calcolato: N 15,73. Trovato: N 15,93.

Per riscaldamento si osservò che a 170° assume un colore rosso

(1) Ad analoghi risultati è giunto H. J. Backer, Récueil des travaux de P. B. XXXI, 142.
(2) G. Minunni, Gazz. Chim. 27 (2) 338.
(3) B. 32 - 1814.

più chiaro che diviene sempre più pallido a 180°: per raffreddamento si ripristina il colore rosso scuro.

Per cristallizzazione dall'alcool si ottiene la forma rossa oppure la forma gialla arancio a seconda che la cristallizzazione si fa avvenire lentamente oppure se si strofinano le pareti del cristallizzatore con una bacchetta di vetro. La forma rossa cristallizza sempre rossa dalla formamide: si osservano però dei germi gialli. Un precipitato cristallino giallo arancio si ottiene pure precipitando con poca acqua la soluzione alcoolica ed acetica della forma rossa.

Questa forma gialla fonde a 193°. La miscela delle due forme fonde ugualmente a 193°.

gr. 0,1396 di sost. diedero ccm. 18.8 di N (misurato a 14° e 760 mm.)

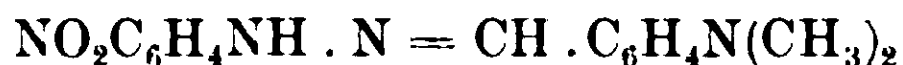
$C_{15}H_{13}O_2N_3$. Calcolato: N 15.73; Trovato: N 15.83.

Questa forma si può ricristallizzare inalterata dall'alcool e dal benzolo: dall'acido acetico cristallizza invece la forma rossa.

p. Nitrofenilidrazone della p. dimetilaminobenzaldeide — Si ottiene mescolando soluzioni equimolecolari bollenti dei componenti. Per cristallizzazione dall'alcool si ottiene una sostanza che è effettivamente un miscuglio: anche ad occhio nudo si vedono dei cristalli rossi mescolati a cristalli verdi a riflessi metallici. Qualche volta è in prevalenza una forma oppure l'altra.

Il punto di fusione non cambia anche dopo ripetute cristallizzazioni: fonde scomponendosi a 186°. All'analisi questo miscuglio dà dei numeri che corrispondono a quelli richiesti dal p. nitrofenilidrazone della p. dimetilaminobenzaldeide:

gr. 0,1162 di sost. diedero gr. 0,2757 di CO_2 e gr. 0,0604 di H_2O.

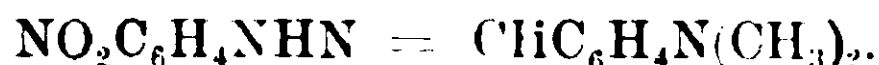
$$NO_2C_6H_4NH . N = CH . C_6H_4N(CH_3)_2$$

Calcolato: C = 63.73; H = 5,63. Trovato: C = 63.53; H = 5.77.

Si tratta quindi di un miscuglio di due forme cromoisomere.

Dall'etere di petrolio si ottengono solamente dei cristalli rosso scuri, dall'acido acetico assieme ai cristalli rossi si notano dei germi verdi.

Dal toluolo ugualmente si notano insieme ai cristalli rossi dei germi verdi, che compaiono dopo qualche giorno. La forma rossa si ottiene però assai bene per cristallizzazione dal cloroformio in aghetti rosso-vermigli.

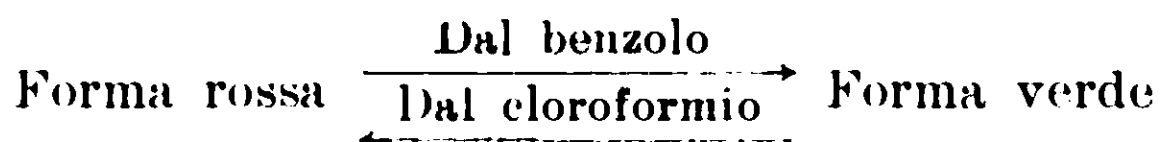
gr. 0,1160 di sost. diedero gr. 0,2702 di CO_2 e gr. 0,0626 di H_2O

$$NO_2C_6H_4NHN = CHC_6H_4N(CH_3)_2.$$

Calcolato: C 63,73, H 5,63. Trovato: C 63,52, H 5,90.

Fonde a 187° con decomposizione.

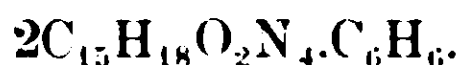
Dall'acetone e dalla formamide questo nitroidrazone cristallizza nella forma verde scura: assieme a questa però sono presenti germi della forma rossa. Migliori risultati si ottengono però con benzolo. In questo solvente la forma rossa è discretamente solubile: coprendo di benzolo la forma rossa questa passa adagio adagio in soluzione mentre contemporaneamente si vanno depositando sulle pareti dei cristalli prismatici ben conformati, grossi e duri. Dopo alcuni giorni la trasformazione è completa. Più rapidamente si ha la trasformazione cristallizzando la forma rossa dal benzolo. Per raffreddamento si separa la forma verde qualche volta mista a germi rossi che però rapidamente diventano verdi. La forma verde è pochissimo solubile nel benzolo dal quale si riottiene sempre verde.

Dal cloroformio e dall'acido acetico le forma verde ridà la rossa:

$$\text{Forma rossa} \underset{\longleftarrow}{\overset{\text{Dal benzolo}}{\xrightarrow[\text{Dal cloroformio}]{}}} \text{Forma verde}$$

All'analisi la forma verde dà dei numeri che corrispondono a quelli richiesti dal p.nitrofenilidrazone dell'aldeide p.dimetilaminobenzoica con mezza molecola di benzolo.

Gr. 0,1188 di sost. diedero gr. 0,2880 di CO_2 e gr. 0,0618 di H_2O.

Gr. 0,1192 di sost. diedero gr. 0,2896 di CO_2 e gr. 0,0620 di H_2O

$$2C_{15}H_{18}O_2N_4.C_6H_6.$$

Calc.: C 66,87, H 5,88. Trov.: C 66,11, 66,25, H 5,78, 5,77.

Questa forma verde fonde come la rossa a 186° decomponendosi.

La miscela della forma rossa e della verde fonde a 186° con decomposizione.

Il benzolo non si elimina che difficilmente e dopo tre giorni a 100°: gr. 0,5686 di sostanza perdettero gr. 0,0364 di peso, ossia il 6.40 %. Si sarebbe dovuto invece perdere il 12 % [1].

p. Nitrofenilidrazone del Benzofenone [2] — Aghi giallo zolfo fondenti a 155°.

[1] Le ricerche sopra questa sostanza saranno riprese.
[2] B - 32 - 1814.

Non sono riuscito ad ottenere altra torma.

p. Nitrofenilidrazone dell'acetofenone (1) — Aghi giallo arancio fondenti a 184°. Non mi fu possibile trasformarli in altra forma.

Bologna — Istituto Chimico della R. Università.

Azione del bromuro di fenacile sulla tioresorcina.

Nota di CESARE FINZI.

(Giunta il 24 luglio 1913).

Il potere di reazione che possiedono i mercaptani aromatici, similmente a quelli della serie grassa, rispetto a composti contenenti gruppi chetonici o aldeidici, si può rilevare specialmente dalla numerosa serie di ricerche del Posner. Da quei lavori si osserva che il tiofenolo può essere condensato, nelle stesse condizioni che per i tioalcoli, con acidi chetonici (2), con α, β e γ dichetoni (3), con chetoni non saturi (4), con chetoni aromatici aventi dei gruppi sostituenti nel nucleo (5), come anche può addizionarsi a chetoni (5), a idrocarburi (6) e ad acidi non saturi (7).

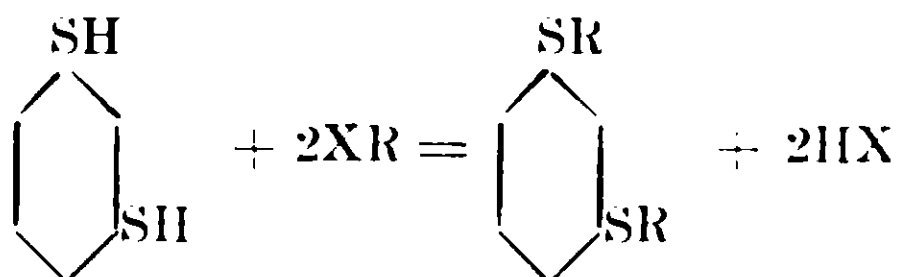
Non si incontrano nella letteratura lavori che estendano queste ricerche ai tiofenoli polivalenti, come pure ben poco è detto sul comportamento dei tiofenoli con composti alogeno-sostituiti della serie grassa e della serie aromatica.

Per lo studio dei tiofenoli io ho limitato per ora le mie ricerche alla tioresorcina. in quanto essa rappresenta il composto la cui preparazione dà rendimenti maggiori. Dei primi argomenti riguardanti le condensazioni della tioresorcina con composti contenenti gruppi aldeidici e chetonici e della possibile addizione di questa a composti con doppi legami farò oggetto di pubblicazione in una prossima nota;

(1) B. 32. 1814
(2) Berl. Ber., 34, pag. 6343 (1901).
(3) Berl. Ber., 35, pag. 493 (1902).
(4) Berl. Ber., 35, pag. 799 e 37 pag. 502 (1904).
(5) Berl. Ber., 35, pag. 2343.
(6) Berl. Ber., 38, pag. 646 (1905).
(7) Berl. Ber., 40, pag. 4788 (1907).

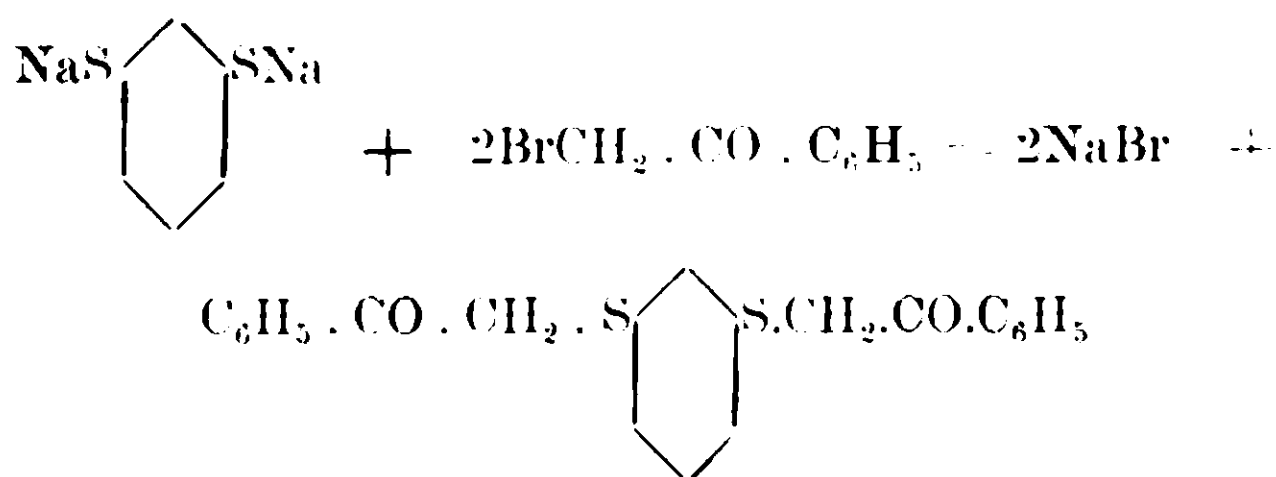
nella presente invece riferisco sul comportamento della tioresorcina di fronte agli alogeno derivati e più specialmente al bromoacetotenone.

Ho provato per ora la reazione con i seguenti derivati: monoclorotoluolo, monocloroacetone-bromuro di etilene-acido monocloroacetico-bromuro di fenacile: esso va costantemente nel senso della normale condensazione con eliminazione dell'acido alogenico e cioè:

$$C_6H_4(SH)_2 + 2XR = C_6H_4(SR)_2 + 2HX$$

indicando con X l'alogeno e con R un radicale organico monovalente qualunque: la reazione viene eseguita in presenza di alcali. Meglio si prestano a condensarsi i bromoderivati, con i quali la reazione va quasi quantitativamente, ma posso dire che anche con i cloro derivati da me sperimentati si ottengono discreti rendimenti, specialmente nel caso del clorotoluolo: prevalentemenle i prodotti di condensazione sono solidi e cristallizzati; in alcuni casi liquidi.

Come già dissi, nella presente nota riferisco sul prodotto che si ottiene condensando la tioresorcina con bromuro di fenacile in presenza di soda caustica. Anche in questo caso la reazione è assai piana e va nel senso:

$$C_6H_4(SNa)_2 + 2BrCH_2 . CO . C_6H_5 = 2NaBr +$$

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . S-C_6H_4-S.CH_2.CO.C_6H_5$$

La difenaciltioresorcina che così si ottiene nella proporzione di circa l'85 % sul rendimento teorico è una sostanza assai bene cristallizzata e stabilissima: anche bollita a lungo con alcali non si lascia decomporre.

In essa le proprietà chetoniche di tutti e due i gruppi carbonilici sono conservate e si lasciano facilmente dimostrare con i comuni reagenti: trattata infatti con cloridrato d'idrossilammina dà pronta-

mente la diossima corrispondente, e così pure con la parabromofenilidrazina lascia cristallizzare il p-bromofenilidrazone.

$$C_6H_5 . C . NOH . CH_2 . S \langle C_6H_4 \rangle S . CH_2C . NOHC_6H_5$$

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 . C . CH_2S & \langle C_6H_4 \rangle & S . CH_2 . C . C_6H_5 \\ \| & & \| \\ C_6H_4Br . HN . N & & N . NH . C_6H_4Br \end{array}$$

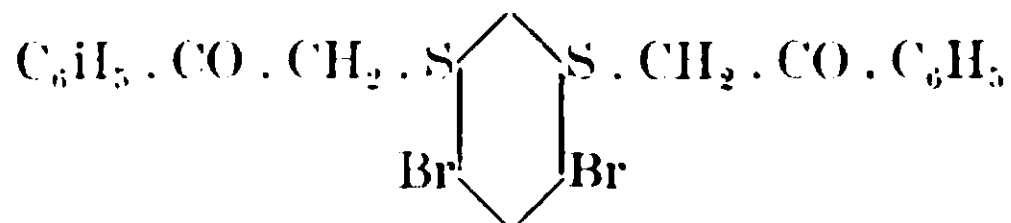
Ho usato la p-bromofenilidrazina perchè il prodotto che si ottiene invece con la fenilidrazina non è cristallizzabile. Notevole è il comportamento della difenaciltioresorcina di fronte all'acido nitrico: con acido nitrico diluito essa resta inalterata; con HNO_3 concentrato e caldo si ossida energicamente e si decompone. Trattata invece con HNO_3 concentrato, ma a freddo, dà una assai blanda reazione: la sostanze si trasforma presto in un prodotto giallo cristallino, che l'analisi e il comportamento chimico dimostrano essere un mononitroderivato. In quale dei gruppi vada a sostituirsi l'NO_2 non ho ancora determinato essendo mio desiderio studiare più diffusamente questa sostanza specialmente in rapporto ai suoi prodotti di riduzione: è verosimile però che, essendo le due catene laterali perfettamente simmetriche ed una sola molecola di HNO_3 entrando in reazione, essa reagisca nel nucleo centrale:

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . S \langle C_6H_3(NO_2) \rangle S . CH_2 . CO . C_6H_5$$

Interessante è pure l'azione del bromo sulla difenacitioresorcina. E' noto che lo solfo dei solfuri e dei solfossidi alchilici possiede proprietà basiche assai spiccate: era dunque da ritenersi probabile che anche nel nostro caso per azione del bromo si potesse formare un perbromuro. Questo invece non avviene; operando nelle più svariate condizioni, sia in soluzione cloroformica che benzolica, come anche raffredando energicamente, per aggiunta di bromo si forma soltanto un prodotto di sostituzione, il che riesce subito evidente dallo svolgersi di acido bromidrico: l'analisi del composto dimostra che due sono gli atomi di bromo che entrano nella molecola. Sulla posizione

dei due atomi sostituenti l'idrogeno, nulla posso affermare con sicurezza; però, riportandoci a quanto hanno osservato Th. Zincke e O. Krüger [1] sul comportamento della tioresorcina e del tioidrochinone e dei loro eteri, verso gli alogeni, può ritenersi probabile che anche nel nostro caso i due atomi d'idrogeno più mobili siano quelli prossimi ai due atomi di zolfo, e che quindi il bromo vada ad occupare nel nucleo la posizione 4-6: la formola del dibromoderivato potrebbe quindi essere:

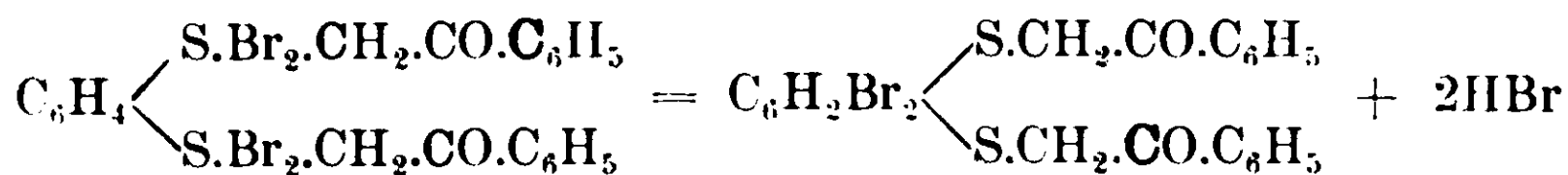
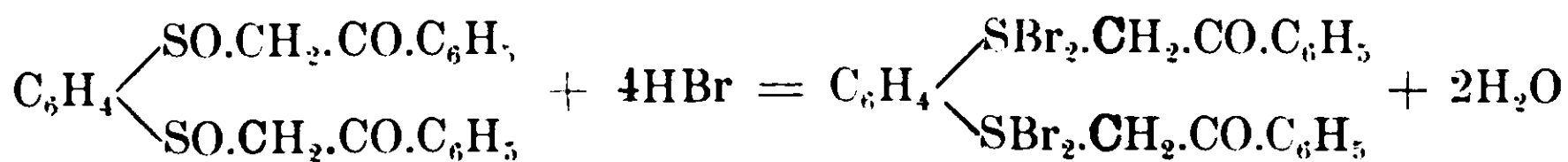
$$C_6H_5 . CO . CH_2 . S \quad S . CH_2 . CO . C_6H_5$$

$$Br \quad Br$$

Allo scopo di dimostrare le proprietà basiche dei due atomi di solfo della difenaciltioresorcina, ho tentato di ottenere il perbromuro facendo agire l'acido bromidrico sul solfossido corrispondente (che verrà in seguito descritto); possibilità questa già messa in evidenza dai lavori di Zincke [2], Fries e Wolk [3] e Fromm [4]. Facendo infatti passare una corrente di HBr gassoso e secco in una soluzione cloroformica del solfossido, si separa ad un certo momento una sostanza rossa, cristallina, che però dopo alcuni minuti scompare ritornando in soluzione: la soluzione non addiziona più bromo e fatta evaporare, cristallizza lo stesso composto che si ottenne per diretta azione del bromo sulla difenaciltioresorcina, e che, come già dissi, rappresenta un prodotto di bisostituzione. Questo speciale comportamento fa ritenere che il composto labile rosso, cristallino fosse il ricercato perbromuro, il quale poi lascierebbe agire l'alogeno come se libero, originando così il prodotto di sostituzione. Queste osservazioni servono di conferma a quelle già fatte da Pummerer [5], Zincke [6], e Fromm e Reizlss [7] sulla labilità di quel bromo addizionato nei perbromuri, labilità da cui si origina la tendenza in questi composti a produrre delle trasposizioni molecolari, per le quali da alogenuri si passa a sostituiti al carbonio.

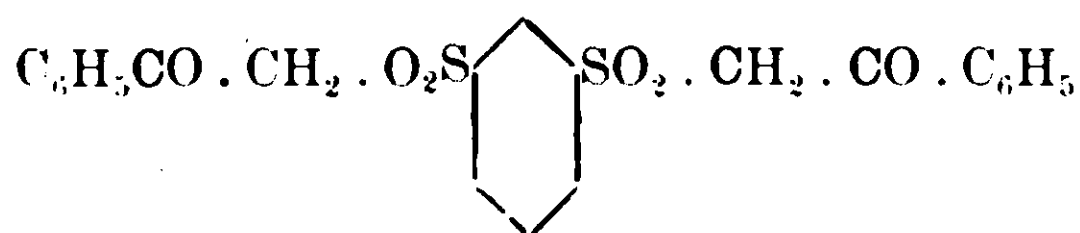
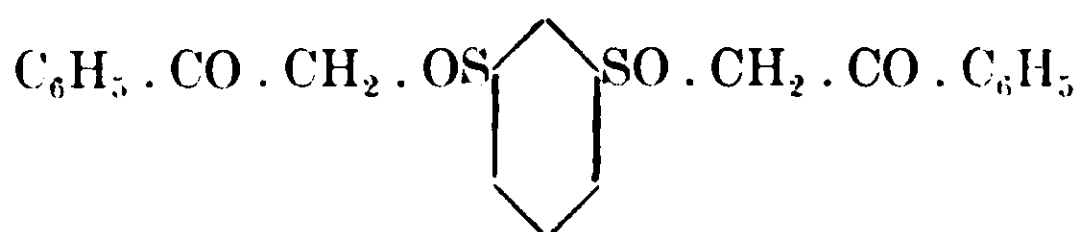
(1) **Berl. Ber., 45, pag. 3469 (1912).**
(2) **Berl. Ber. 42, pag. 2721 (1909) e 45, pag. 3468 (1912).**
(3) **Annalen der Chemie 382, pag. 337 (1911).**
(4) **Annalen der Chemie 374, pag. 90 (1910) e 396, pag. 88 (1913).**
(5) **Berl. Ber. 42, pag. 2278 (1909).**
(6) **Berl. Ber. 42, pag. 2722 (1909).**
(7) **Annalen d. Chemie 374, pag. 92 (1910).**

Le reazioni, vanno quindi interpretate secondo le seguenti equazioni :

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup SO.CH_2.CO.C_6H_5 \\ \diagdown SO.CH_2.CO.C_6H_5\end{matrix} + 4HBr = C_6H_4\begin{matrix}\diagup SBr_2.CH_2.CO.C_6H_5 \\ \diagdown SBr_2.CH_2.CO.C_6H_5\end{matrix} + 2H_2O$$

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup S.Br_2.CH_2.CO.C_6H_5 \\ \diagdown S.Br_2.CH_2.CO.C_6H_5\end{matrix} = C_6H_2Br_2\begin{matrix}\diagup S.CH_2.CO.C_6H_5 \\ \diagdown S.CH_2.CO.C_6H_5\end{matrix} + 2HBr$$

La difenaciltioresorcina si lascia facilmente ossidare : la ossidazione con acqua ossigenata in soluzione acetica secondo il metodo di Hinsberg (1) conduce tanto alia formazione del solfossido che a quella del solfone corrispondente ; la formazione del solfone però si ottiene assai più sicura compiendo l'ossidazione con $KMnO_4$.

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . OS\langle C_6H_4 \rangle SO . CH_2 . CO . C_6H_5$$

$$C_6H_5CO . CH_2 . O_2S\langle C_6H_4 \rangle SO_2 . CH_2 . CO . C_6H_5$$

In questi prodotti d'ossidazione, e specialmente nel solfone, le proprietà acide dei due gruppi $—S . CH_2COC_6H_5$ vengono esaltate nella loro trasformazione in $—SO_2CH_2COC_6H_5$: a somiglianza quindi di quanto recentemente Fromm e Flaschen (2) hanno dimostrato avvenire per il fenacilsolfone, $C_6H_5COCH_2SO_2CH_2COC_6H_5$, poteva ritenersi che, anche nel nostro caso, questi gruppi potessero reagire con il radicale ossimico e fenilidrazinico con azione di attrazione e repulsione per dar luogo alla formazione di sostanze stereoisomere.

Questo invece non avviene: l'idrossilammina reagisce col solfone in modo più facile che nel caso della difenaciltioresorcina : sia in ambiente acido, che alcalino, che neutro, si ottiene sempre una sola diossima.

(1) Ber. Ber., 41, pag. 2836 (1908).
(2) Annalen d. Chemie, 394. pag. 310 (1912).

PARTE SPERIMENTALE

(In collaborazione con la laureanda IDA PARENTI).

La tioresorcina o 1-3 fenilendimercaptano, venne ottenuta da Körner ([1]) riducendo il cloruro dell'acido m-benzoldisolfonico con zinco e acido cloridrico; l'autore però non dà alcuna indicazione dettagliata sul modo di operare la riduzione: nelle varie preparazioni da me eseguite, ottenni sempre rendimenti scarsissimi, giacchè si formavano costantemente rilevanti quantità di prodotti resinosi. Mentre avevo in corso le presenti ricerche, usciva una nota di Zincke e Krüger ([2]) che mi riuscì di grande giovamento nella preparazione della tioresorcina: detti Autori, constatando le stesse difficoltà da me incontrate, affermano che le sostanze resinose formantesi nella riduzione, sono costituite da polisolfuri e principalmente da tetrasolfuro, e che se ne evita la formazione conducendo l'operazione in modo da formare prima il sale di zinco dell'acido benzoldisolfinico, trasformando poi questo in mercaptano con cauta aggiunta di HCl.

Gli Autori ottengono rendimenti che corrispondono all'80 °/₀ del teorico: io però in varie preparazioni che eseguii attenendomi esattamente alle indicazioni date, non arrivai mai ad ottenere un rendimento maggiore del 50 °/₀.

La tioresorcina se pura cristallizza in fogliette splendenti p. f. 25°: a 17 mm. di pressione bolle a 123°, a 28 mm. a 141°, alla pressione normale a 245°.

Condensazione della tioresorcina con bromoacetofenone.

Difenaciltioresorcina $C_6H_4\langle{S.CH_2.CO.C_6H_5 \atop S.CH_2.CO.C_6H_5}$

Le condensazioni, come già dissi, vennero eseguite in soluzione alcalina.

2 gr. di tioresorcina, sciolti in 40 cm³ circa di alcool, vennero addizionati di gr. 1,3 di NaOH (lieve eccesso di 2 mol.) pure sciolti in alcool acquoso: alle soluzioni riunite si aggiungono gr. 5,6 di

([1]) Gazz. ch. It., 6. pag. 140 (1876).
([2]) Berl. Ber. 45, pag. 3468 (1912).

bromuro di fenacile (2 mol.) a piccole porzioni e agitando fortemente: da prima anche il bromuro di fenacile passa in soluzione che ingiallisce lievemente, ma ad un certo punto comincia a separarsi rapidamente il prodotto della condensazione, come sostanza bianca, cristallina, mentre la massa si riscalda notevolmente.

Raffreddando ora con acqua e sempre agitando energicamente, si finisce l'aggiunta del bromuro di fenacile, e dopo brevi istanti di riposo si filtra alla pompa il prodotto separatosi.

Lavato con alcool ed essiccato sul piatto poroso, il prodotto così ottenuto è già abbastanza puro, e pesa gr. 4,5, il che corrisponde ad un rendimento dell'85 $^0/_0$ circa del teorico.

Ricristallizzato dall'alcool bollente si presenta in bellissimi aghi serici fondenti a 95°. La difenaciltioresorcina è insolubile in acqua, etere di petrolio; dall'alcool bollente cristallizza con estrema facilità come anche cristallizza dall'acido e dall'etere acetico bollente: è assai solubile in cloroformio ed in tetracloruro di carbonio; discretamente in etere etilico. Bollita con soluzione concentrata di KOH, svolge lieve odore di acetofenone, ma per la maggior parte resta inalterata.

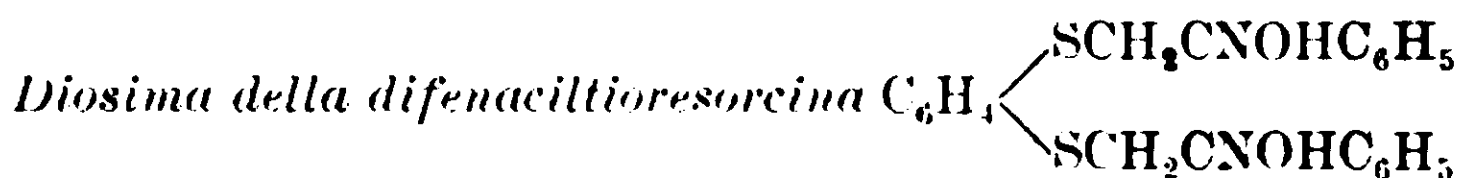
L'analisi del composto ha dato numeri che corrispondono a quelli calcolati per la formola già indicata.

I. Gr. 0,1861 di sostanza diedero gr. 0,0726 di H_2O e gr. 0,4747 di CO_2,

II. Gr. 0,1910 di sostanza diedero gr. 0,0864 di H_2O e gr. 0,4876 di CO_2.

III. Gr. 0,1752 di sostanza diedero gr. 0,2120 di $BaSO_4$.

Calcolato per $C_{22}H_{18}S_2O_2$:		H 4,76	C 69,84	S 16,93
Trovato:	I.	H 4,33	C 69,56	S —
	II.	H 5,03	C 69,62	S —
	III.	H —	C —	S 16,62

Diosima della difenaciltioresorcina $C_6H_4 \left< \begin{matrix} SCH_2CNOHC_6H_5 \\ SCH_2CNOHC_6H_5 \end{matrix} \right.$

La diossima venne ottenuta facendo bollire la difenaciltioresorcina in soluzione alcoolica, per circa $^1/_2$ ora, a b. m. con acetato sodico fuso e cloridrato d'idrossilammina in lieve eccesso per formare la diossima. Eliminato per filtrazione il cloruro sodico formatosi, e di-

stillato la maggior parte dell'alcool, si separa per raffreddamento una sostanza bianca, ben cristallizzata in ciuffi di aghi, che, dopo una purificazione dall'etere acetico o dall'alcool, fonde a **116°**.

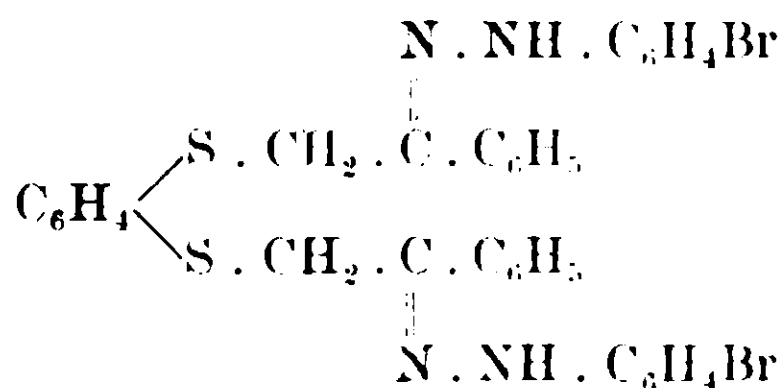
Una determinazione d'azoto confermò trattarsi della diossima.

Gr. 0,2358 di sostanza svolsero cmc. 14,50 d'azoto (a 16° e a 757,8 mm.)

Calcolato per $C_{22}H_{20}S_2N_2O_2$: N 6,86.

Trovato : N 7,06.

Di-p-bromo-fenilidrazone della difenaciltioresorcina

$$C_6H_4\left<\begin{matrix} S\,.\,CH_2\,.\,\overset{\displaystyle N\,.\,NH\,.\,C_6H_4Br}{\overset{\Vert}{C}}\,.\,C_6H_5 \\ S\,.\,CH_2\,.\,\underset{\displaystyle N\,.\,NH\,.\,C_6H_4Br}{\underset{\Vert}{C}}\,.\,C_6H_5 \end{matrix}\right.$$

Come già dissi, la ditenaciltioresorcina si condensa con la fenilidrazina in un prodotto giallastro, che per la sua incapacità a cristallizzare non venne analizzato. Con la p-bromofenilidrazina invece la reazione si compie assai facilmente tanto che io ottenni la condensazione mescolando semplicemente a freddo soluzioni alcooliche e cloroformiche delle due sostanze reagenti.

Gr. 2 di difenaciltioresorcina (1 mol.) sciolti in cm^3 25 di cloroformio, vennero addizionati a freddo di una soluzione di gr. 2,5 di p-bromofenilidrazina (lieve eccesso di 2 mol.) sciolti in cm^3 40 di alcool.

Con queste proporzioni di solventi non si deve ottenere alcuna precipitazione di sostanza : nel caso si deve aggiungere cloroformio sino a nuova dissoluzione.

Lasciato il tutto a sè per una notte in recipiente aperto, si ritrova poi il prodotto della condensazione cristallizzato in ciuffi di aghi bianchi.

Esso si purifica precipitandolo dalla sua soluzione cloroformica per aggiunta di alcool. P. f. 167°-168°.

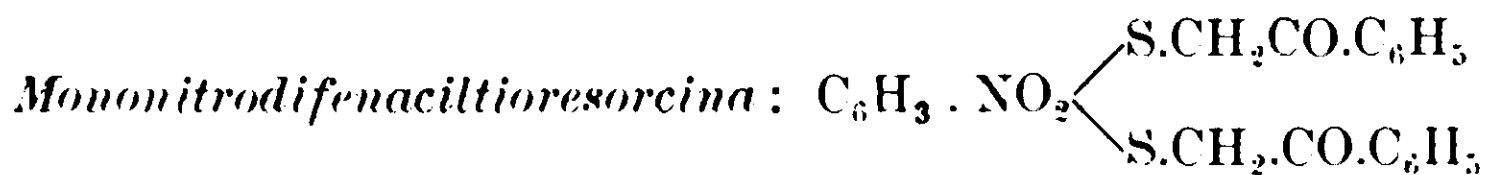
L'analisi del prodotto diede i seguenti risultati :

I. gr. 0,1777 di sostanza diedero gr. 0,0932 di AgBr e gr. 0,1185 di $BaSO_4$.

II. gr. 0,2568 di sostanza diedero cm.^{3} 17.60 di Az. (a 19°,5 e 759.85 mm.)

Calcolato per $C_{34}H_{28}N_4S_2Br_2$: Br 22,34 ; S 8,94 ; N 7,82.

		Br	S	N
Trovato	I :	» 22,32 ;	» 9,15 ;	—
	II :	—	— ;	» 7,85

Mononitrodifenaciltioresorcina : $C_6H_3 . NO_2 \lt \begin{matrix} S.CH_2CO.C_6H_5 \\ S.CH_2.CO.C_6H_5 \end{matrix}$

Gr. 2 di difenaciltioresorcina finemente macinati e posti in un bicchierino vengono abbondantemente ricoperti con HNO_3 quasi concentrato (9 p. di HNO_3 + 1 p. di H_2O). Agitando vivamente con un specillo, la reazione assai blanda che ha luogo si rende evidente solamente dal cambiamento di colore che si produce nella sostanza che passa ad un giallo-verdastro: non si nota svolgimento di vapori nitrosi nè notevole innalzamento di temperatura.

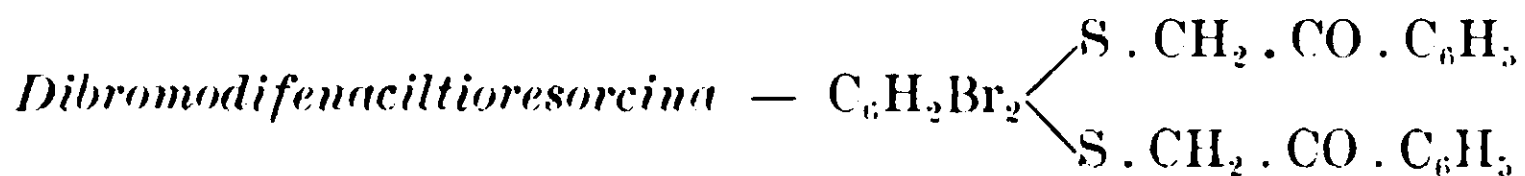
Dopo avere rimescolato la massa per qualche minuto, la trasformazione è finita: si diluisce abbondantemente con acqua per precipitare la piccola quantità di sostanza che è passata in soluzione, e si raccoglie il precipitato alla pompa: essa si purifica precipitandolo dalla sua soluzione cloroformica con alcool.

Cristallizza in tavole prismatiche gialle, che fondono a 166°-167° è quasi insolubile in alcool anche bollente, insolubile in etere di petrolio, poco solubile in etere acetico.

Una determinazione d'azoto diede risultati che concordano con quelli calcolati per un mononitroderivato:

Gr. 0,2664 di sostanza svolsero cm.^{3} 7,80 di azoto (a 13° e 744,05 mm.).

Calcolato per $C_{22}H_{17}S_2O_2 . NO_2$: N 3,31. Trovato: N 3,39.

Dibromodifenaciltioresorcina — $C_6H_2Br_2 \lt \begin{matrix} S . CH_2 . CO . C_6H_5 \\ S . CH_2 . CO . C_6H_5 \end{matrix}$

Si ottiene questo composto aggiungendo a goccie ad una soluzione cloroformica di difenaciltioresorcina, una soluzione, pure cloformica, di bromo sino a saturazione: la quantità di bromo occorrente è esattamente nella proporzione di 4 atomi per una molecola di difenaciltioresorcina. La bromurazione si conduce refrigerando con acqua e ghiaccio la soluzione: dopo che si è aggiunto una certa

quantità di bromo cominciano a svolgersi abbondanti vapori di HBr. Ad operazione finita si lava con acqua la soluzione cloroformica, si distilla il solvente e si ottiene così un residuo oleoso che soffregato in presenza di etere acetico rapidamente cristallizza.

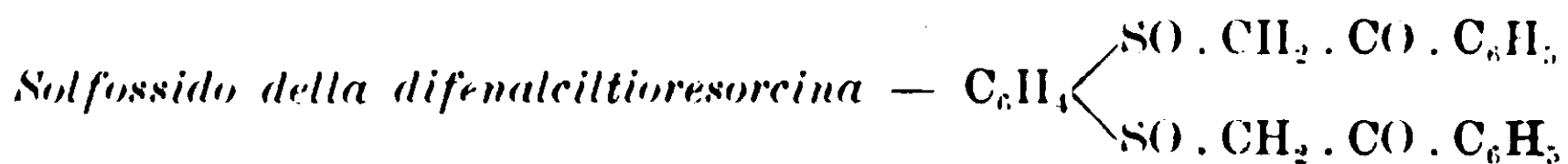
La sostanza si purifica facendola ricristallizzare dall'etere acetico bollente, o precipitandola anche in questo caso dalla soluzione cloroformica per aggiunta di alcool. Essa si presenta in laminette bianche che fondono a 132°: è insolubile in alcool e ligroina, solubile in ac. acetico e benzolo bollenti e in acetone a freddo.

L'analisi confermò trattarsi di un dibromosostituito:

I. Gr. 0,1511 di sostanza diedero gr. 0,0428 di H_2O e gr. 0,2727 di CO_2.

II. gr. 0,1501 di sostanza diedero gr. 0,1507 di AgBr e gr. 0,1314 di $BaSO_4$.

Calcolato per $C_{22}H_{16}S_2O_2Br_2$	:	H 2,98,	C 49,25,	Br 2985.	S 11,94.
Trovato I	:	H 3,14,	C 49,22,	Br —	S —
II	:	H —	C —	Br 29,96	S 12,02.

Solfossido della difenalciltioresorcina — $C_6H_4\left<\begin{matrix}SO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,C_6H_5\\SO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,C_6H_5\end{matrix}\right.$

L'ossidazione venne compiuta con acqua ossigenata in soluzione acetica, seguendo le indicazioni di Hinsberg.

2 gr. di difenaciltioresorcina (1 mol.) finemente macinati vennero sospesi in 12 cm.³ di acido acetico al 99 % e addizionati di cm.³ 1,2 di perhydrol Merck (2 mol.). Il tutto in boccetta chiusa viene lasciato a sè per 2 giorni, sino a che tutto il composto sia passato in soluzione: facendo allora evaporare l'acido acetico in essiccatore su CaO, cristallizza a poco a poco il solfossido, che lavato con acqua si fa ricristallizzare dall'alcool bollente. Si presenta come sostanza bianca, cristallizzata in piccoli prismi fusibili a 149°: solub. in cloroformio, e a caldo in etere acetico.

All'analisi diede:

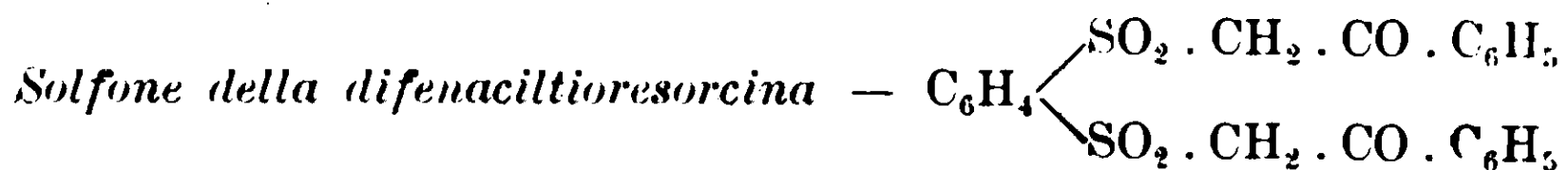
Sostanza gr. 0,1525, H_2O gr. 0,0654, CO_2 gr. 0,3586.

Calcolato per $C_{22}H_{18}S_2O_4$: H 4,39, C 64,39.

Trovato : H 4,76, C 64,13.

Come già dissi, per azione dell'HBr gassoso sulla soluzione cloroformica del solfossido si separa il perbromuro che è assai insta-

bile e che si decompone rapidamente per dare lo stesso dibromoderivato p. f. 132° già ottenuto per azione del bromo sulla difenaciltioresorcina.

Solfone della difenaciltioresorcina — $C_6H_4\begin{cases} SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{cases}$

Si può ottenere operando, come per il solfossido, per ossidazione della difenaciltioresorcina con acqua ossigenata in eccesso, o più rapidamente e sicuramente per ossidazione con $KMnO_4$.

La difenaciltioresorcina sciolta in quanto basta di cloroformio, viene addizionata a piccole aggiunte di una soluzione satura di $KMnO_4$, agitando di tempo in tempo e avendo cura di neutralizzare l'alcalinità del liquido con qualche goccia di H_2SO_4, di mano in mano che si procede nell'ossidazione. Il $KMnO_4$ si riduce rapidamente e dopo qualche ora l'ossidazione è compiuta: quando il $KMnO_4$ non si decolora più si raccoglie alla pompa il biossido di manganese che si è separato e nel quale resta mescolato anche il solfone formatosi nell'ossidazione. Lo si separa esaurendo la massa con alcool bollente: per raffreddamento cristallizza il solfone in lunghi aghi prismatici, bianchi, fondenti a 175°.

All'analisi diede:

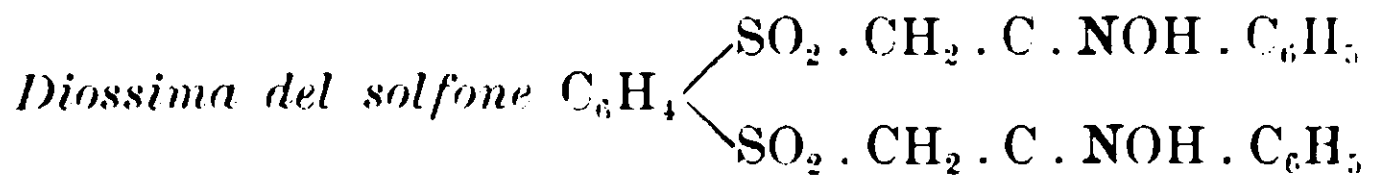
Sostanza gr. 0,1638, H_2O gr. 0,0625, CO_2 gr. 0,3568.

Calcolato per $C_{22}H_{18}S_2O_6$: H 4,07, C 59,73

Trovato : H 4,23, C 59,41

Metilazione del solfone — La molecola del solfone della difenaciltioresorcina contiene due gruppi metilenici compresi ugualmente tra un resto - SO_2 - ed gruppo CO: era dunque da ritenersi possibile che quei due gruppi CH_2 potessero lasciarsi facilmente metilare come quelli ad esempio contenuti nel difenalcilsolfone [1] $C_6H_5COCH_2SO_2CH_2COC_6H_5$: io provai la metilazione facendo bollire per qualche minuto una soluzione alcoolica del solfone con 4 molecole di ioduro di metile e 4 di etilato sodico. Il solfone con questo trattamento viene infatti trasformato: per evaporazione dell'alcool si ottiene una sostanza di grato odore etereo, che con probabilità rappresenta il prodotto di metilazione; ma per la difficoltà di purificazione, non potendo esso cristallizzare, non venne sottoposto all'analisi,

[1] Annalen d. Chemie 394 pag. 313 (1912).

Diossima del solfone $C_6H_4 \begin{cases} SO_2 . CH_2 . C . NOH . C_6H_5 \\ SO_2 . CH_2 . C . NOH . C_6H_5 \end{cases}$

Come già dissi, sia operando in presenza di Na_2CO_3, che in ambiente acido per HCl, non si formano ossime stereoisomere, ma si arriva ad una sola diossima. Essa può essere ottenuta direttamente, facendo bollire per qualche tempo una soluzione alcoolica del solfone con cloridrato d'idrossilammina: per evaporazione dell'alcool cristallizza la diossima, che si presenta come sostanza bianca, insolubile in cloroformio ed in etere. In alcali naturalmente si scioglie, e si riprecipita per azione di CO_2.

Fonde a 203°.

Gr. 0,2455 di sostanza diedero cm³ 13,10 d'azoto (a 22° e 759.9 mm.).

Calcolato per $C_{22}H_{20}S_2N_2O_6$: N 5,93. Trovato: N 5,99.

La diossima bollita con anidride acetica non fornisce alcun acetilderivato nè si isomerizza, ma lascia cristallizzare un composto che contenendo solfo, ma non azoto, e fondendo a 170° riconobbi essere il solfone da cui deriva.

Parma — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Combinazioni complesse dei sali organici con alcune basi organiche.

Nota di G. ROSSI.

È noto che la piridina può combinarsi ai sali inorganici, dando origine a combinazioni complesse. Queste combinazioni furono in modo speciale studiate da Werner [1] che le ha spiegate colla sua teoria sui sali complessi.

Si sa che i sali di rame, cobalto, nichel ecc. in soluzione acquosa assumono per aggiunta di piridina un colore differente e possono, in determinate condizioni, dare cristalli che furono descritti ed analizzati. Per esempio il solfato e cloruro di rame, in soluzione acquosa, danno, per aggiunta di piridina, un precipitato cristallino,

[1] Zeit. f. Anorg. Chemie, 15, 1, 1897.

solubile in eccesso di piridina con bel colore azzurro; il nuovo composto è dato dalla unione del solfato o del cloruro di rame con piridina. Il numero delle molecole di piridina che si uniscono ad una molecola di solfato o di cloruro di rame, può essere differente a seconda delle condizioni; perciò è possibile ottenere diversi sali complessi.

Ho voluto studiare la formazione di questi complessi in un sistema ternario, acqua, piridina, sale inorganico, servendomi delle misure di conducibilità elettrica, per trarre da essa tutte le possibili deduzioni. In tale sistema era dunque presente un sale inorganico, sciolto in una mescolanza di acqua e piridina. Le conducibilità di sali inorganici in miscugli di due solventi, furono a lungo studiate da vari autori. Jones [1] ha studiato la conduttività di alcuni sali in miscele di acqua, alcool metilico, etilico ed acetone determinando pure le viscosità di queste miscele. Lindsay ha trovato che soluzioni di ioduro di potassio, ioduro di stronzio, nitrato di litio, cloruro ferrico, ecc., in mescolanze di alcool metilico ed etilico, mostrano un minimo nella conducibilità per una certa miscela di due solventi. La conducibilità è più piccola nelle miscele che nei solventi separati toccando un minimo definito. Egli spiegò questo minimum come dovuto all'effetto di un solvente associato ad un altro solvente. Jones e Murray dimostrarono che un liquido associato diminuisce l'associazione di un altro liquido col quale è mescolato. Poichè il potere dissociante è funzione dell'associazione del solvente, ne avviene che una miscela sarà meno dissociata dei solventi puri e quindi la conducibilità sarà minore nelle miscele che nei solventi puri.

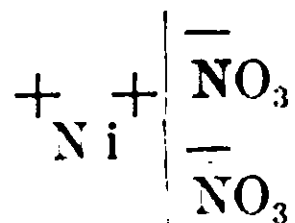
Carrol, Basset, Bingham, notarono che bisogna tener conto anche della viscosità di tali miscele di solvente e, ammesso che tale viscosità sia maggiore di quella di ciascun solvente allo stato puro, dimostrarono che il minimo ottenuto nella conducibilità era dovuto al fatto che, in quelle condizioni, la miscela aveva il massimo di viscosità.

Bingham trovò pure che i nitrati di litio, calcio, mescolati nell'acetone con alcool metilico ed etilico, mostrano un massimo pronunciato nella conducibilità. La causa di ciò non dipende da una maggior dissociazione di tali miscele, ma invece da una diminuzione

(1) Amer. Chem. Journ., 28, 239.

dei complessi che il solvente forma cogli ioni. Più piccolo è questo complesso tanto maggiore sarà la mobilità degli ioni. Questi fatti io ho tenuto presenti per trarre deduzioni dalle mie esperienze.

È chiaro che, se in soluzione si formano ioni complessi, la conducibilità dovrebbe diminuire perchè questi ioni, per le loro masse aumentate, dovranno muoversi assai più lentamente. Prendiamo ad es. il nitrato nicheloso: esso si dissocia in

$$\overset{+\ +}{Ni} \left| \begin{matrix} \overline{NO_3} \\ \overline{NO_3} \end{matrix} \right.$$

La velocità di migrazione di questi ioni avrà così un dato valore. Qualora essi siano a cotatto con piridina, se essa si unisce al catione, perchè non è possibile supporre che si unisca all'anione, il catione Ni(Py)n si muoverà assai più lentamente del catione semplice Ni ed allora dovremmo riscontrare una diminuziane nella conducibilità elettrica. Ma poichè per le teorie sopra accenate di Jones, Lindsay, Murray, Carrol, Busset, Bingham, risulta chiaro che la conducibilità dei sali inorganici in solventi misti è minore di quella in solventi puri, se ne deduce che la conducibilità ad es. del nitrato nicheloso nel solvente acqua e piridina dovrà essera minore che nel solvente acqua. E però si dovrà riscontrare diminuztone di conducibilità non solo per la formazione del complesso Ni(Py)n, ma anche per aver usato come solvente non acqua, ma acqua e piridina. Queste due diminuzioni daranno come risultante una diminuzione uguale alla somma di esse. Oltre una data concentrazione di piridina, non si potranno più formare ioni complessi, perchè essi saranno quasi tutti formati oppure si formeranno assai più lentamente, quindi la prima diminuzione risultante dovrà essere molto minore e sarà molto vicina a quella provocata dall'aver adoperato come solvente acqua e piridina invece di acqua pura. Se invece si adopera nn sale inorganico che non dia ioni complessi colla piridina, avremo una sola diminuzione e precisamente quella dovuta al solvente misto acqua-piridina. Essa dunque dovrà essere, per piccòle concentrazioni di piridina, molto minore di quella contemplata nel caso precedente. I fatti hanno corrisposto alle supposizioni fatte, come può vedersi dai datì sperimentali che esporrò in seguito.

Sistema: acqua-piridina-nitrato nicheloso.

Tale nitrato può dare sali complessi colla piridina. Aumentando la concentrazione di questa, la conducibilità elettrica dovrà diminuire rapidamente perchè si formano cationi complessi del tipo Ni (Py)n e perchè la conducibilità di detto sale è minore nella soluzione acqua-piridina che non nell'acqua pura. Aggiungendo dunque piridina ad una soluzione acquosa di nitrato di nichel in modo che il volume in cui è sciolto il nitrato non varii, avremo che la conducibilità diminuisce aggiungendo piridina: tale diminuzione è molto rapida per piccoli aumenti di concentrazione di piridina e finisce col diventare più lenta fino a mantenersi graduale. Questo è in pieno accordo colle mie supposizioni.

PARTE SPERIMENTALE.

10 cc.³ di soluzione acquosa di nitrato nicheloso contenente % gr. 1,83 di Ni $(NO_3)_2$ furono portati a 50 cc.³ con acqua distillata e fu determinata la conducibilità elettrica. Si aggiunse poi una soluzione acquosa di piridina al 7,9 % in quantità diverse in modo che il volume totale fosse sempre uguale a cc.³ 50, e si misurò in queste diverse soluzioni la conducibilità. La temperatura era mantenuta a 25°. Dalla seguente tavola risultano i dati ottenuti.

H_2O cc.³	Soluzione $Ni(NO_3)_2$ % gr. 1,83 cc.³	Soluzione Piridina % gr. 7,9	Molecole $Ni(NO_3)_2$	Molecole Py	Conducibili specifica a 2
40	10	0	1	0	$37,75^{-4}$
39	10	1	1	1	$35,85^{-4}$
38	10	2	1	2	$34,53^{-4}$
37	10	3	1	3	$33,67^{-4}$
35	10	5	1	5	$32,85^{-4}$
30	10	10	1	10	$31,83^{-4}$
25	10	15	1	15	$30,54^{-4}$
20	10	20	1	20	$29,64^{-4}$
10	10	30	1	30	$28,70^{-4}$
0	10	40	1	40	$27,66^{-4}$

Sistema: acqua-piridina-nitrato cobaltoso.

Anche il nitrato cobaltoso può dare complessi colla piridina e quindi si verifica anche per questo sale quanto avviene per il nitrato nicheloso. La parte sperimentale fu condotta come nel caso precedente. La soluzione acquosa del sale di cobalto conteneva °/₀ gr. 1,83 di Co $(NO_3)_2$. La soluzione acquosa di piridina conteneva °/₀ gr. 7,9.

Dalla tabella che segue si rilevano i risultati ottenuti:

Acqua	Soluzione $Co(NO_3)_2$ °/₀ gr. 1,88 cc.³	Soluzione Piridina °/₀ gr. 7,9 cc.³	Molecole $Co(NO^3)^2$	Molecole di Piridina	Conducibilità specifica a 25°
40	10	0	1	0	36.80⁻⁴
39	10	1	1	1	36,24⁻⁴
38	10	2	1	2	35,31⁻⁴
35	10	5	1	5	33,40⁻⁴
30	10	10	1	10	32,39⁻⁴
20	10	20	1	20	30,50⁻⁴
10	10	30	1	30	29,16⁻⁴
0	10	40	1	40	27,79⁻⁴

Sistema: acqua-piridina-bromuro di sodio.

Questo sale non dà complessi con piridina e però i risultati sperimentali saranno diversi dai precedenti, secondo quanto è già stato detto. In questo caso non si riscontra più la diminuzione della conducibilità elettrica causata dalla formazione dei complesssi, ma solo quella dipendente dalla miscela acqua-piridina come solvente.

Pertanto la diminuzione risulta normale e si mantiene pressochè regolare sino alla fine.

La parte sperimentale fu condotta come nei casi precedenti adoperando una soluzione di NaBr della concentrazione 1,03 °/₀.

Acqua cc³	Soluzione di Bromuro di Sodio % gr 1,03 cc.³	Soluzione di Piridina % gr. 7,9 cc.³	Molecole NaBr	Molecole di Piridina	Conducibilità specifica a 25°
40	10	0	1	0	$31{,}40^{-4}$
39	10	1	1	1	$31{,}18^{-4}$
38	10	2	1	2	$30{,}66^{-4}$
35	10	5	1	5	$30{,}66^{-4}$
30	10	10	1	10	$30{,}05^{-4}$
20	10	20	1	20	$29{,}26^{-4}$
0	10	40	1	40	$27{,}70^{-4}$

Sistema : acqua-acetato di rame-piridina.

L'acetato di rame forma complessi con piridina, ma l'andamento del fenomeno è in questo caso diverso.

La piridina formando complessi col catione Cu(Py)n aumenta la dissociazione dell'acetato di rame che, contrariamente ai sali precedentemente studiati $Ni(NO_3)_2$, $CO(NO_3)_2$: NaBr è in acqua assai poco dissocciato. È quindi lecito supporre che mentre nel caso del $Ni(NO_3)_2$ e del $Co(NO_3)_2$ la formazione dei complessi con piridina influisca poco o nulla sulla dissociazione che per questi sali in soluzione acquosa è grande, per l'acetato di rame invece, poco dissociato in soluzione acquosa, può dirsi che l'aggiunta di piridina la quale forma cationi complessi, ne aumenti la dissociazione. In questo caso aggiungendo piridina dobbiamo avere :

1° Diminuzione della conducibilità elettrica per la formazione dei complessi ;

2° Aumento della conducibilità per la maggior dissociazione dell'acetato di rame nel solvente acqua-piridina che non nell'acqua semplice.

A seconda che predomina il primo od il secondo fatto, avremo come risultante un abbassamento od un aumento della conducibilità elettrica.

Nelle esperienze fatte, si vede che col crescere della concentrazione, si ottiene un aumento della conducibilità, aumento che raggiunge un limite ad una data concentrazione e che poi finisce col decrescere.

Si opera come nei casi precedenti: la soluzione acquosa di acetato di rame conteneva °/₀ gr. 1,81 di $Cu(CH_3COO)_2$; la soluzione acquosa di piridina conteneva °/₀ gr. 7,9 di piridina.

Acqua cc.³	Soluzione $Cu(CH_3COO)_2$ °/₀ gr. 1,81 cc.³	Soluzione di Piridina °/₀ gr. 7,9 cc.³	Molecole $Cu(CH_3COO)_2$	Molecole Py	Conducibilità specifica a 25°
40	10	0	1	0	11,01⁻⁴
39	10	1	1	1	12,02⁻⁴
38	10	2	1	2	12,56⁻⁴
35	10	5	1	5	12,91⁻⁴
30	10	10	1	10	13,32⁻⁴
20	10	20	1	20	13,38⁻⁴
10	10	30	1	30	13.32⁻⁴
0	10	40	1	40	12.91⁻⁴

Aumento di conducibilità in rapporto all'aumento di temperatura dei sistemi acqua-piridina-sale inorganico.

Coefficiente di temperatura.

La conducibilità elettrica aumenta sensilbilmente coll'aumentare della temperatura e si può facilmente determinare il coefficeente di temperatura che è uguale all'aumento di conducibilità di una data soluzione di un elettrolita per un aumento di un grado di temperatura.

Questo coefficeente che dovrebbe mantenersi costante, varia molto per soluzione di certi elettroliti. Jones e West [1] hanno dimostrato essere ciò dovuto ad una speciale azione del solvente col corpo sciolto e precisamente alla formazione di speciali complessi ovvero di combinazioni fra solvente e corpo sciolto. Nel caso di soluzioni acquose di elettrolita, gli ioni formatisi non sono a temperatura ordinaria liberi ma circondati invece da un certo numero di molecole d'acqua. Questi idrati speciali si scompongono innalzando la temperatura: la massa degli ioni diminuisce e però la mobilità di essi di-

(1) Amer. Chim. Jour, 34 (357).

viene maggiore. Come conseguenza di ciò, il coefficente di temperatura, invece di mantenersi costante, aumenta sensibilmente. L'aumento è maggiore per i sali che posseggono maggior potere idratante, minore per gli altri.

Io ho studiato il modo di variare del coefficiente di temperatura nei sistemi acqua-piridina-sale inorganico capaci di dare complessi con piridina, per vedere la stabilità di questi complessi in certi limiti di temperatura e l'azione esercitata su di essa dall'acqua.

Dalle mie esperienze ho potuto constatare che questi complessi sono stabili ad una temperatura non superiore ai 40° e che l'acqua agisce su di essi allo stesso modo con cui agisce sopra gli ioni semplici, derivati dagli elettroliti. Se il complesso formatosi fra cationi e piridina del tipo R (Py)n non fosse stabile ad una temperatura inferiore ai 40° si avrebbe un aumento molto considerevole del coefficiente di temperatura da 20° a 40° poichè questo sarebbe uguale alla risultante di due fenomeni, capaci ambedue di aumentare il coefficiente di temperatura e che si possono collegare in un sol fatto cioè alla diminuzione della massa dell'ione complesso.

Il solfato di rame ha debole potere idratante: la soluzione in cui veniva determinata la conducibilità era così composta:

$CuSO_4$	gr.	0,4775
Piridina	»	49,330
Acqua	»	50

Ho determinato la conducibilità a temperature comprese fra 19° e 41°. Da esse calcolai i vari coefficienti di temperatura, servendomi come base della conducibilità a 19°,5: i risultati sono riportati nella seguente tabella:

Temperatura	Coeff. di temperatura
24°	0,023
27,5	0,026
32	0,027
35	0,026
38	0,026
40	0,026

Sistema: acqua-piridina-nitrato nicheloso.

Il $Ni(NO_3)_2$ ha forte potere idratante.

Si operò come nel caso precedente a temperature comprese fra 15° e 41° servendomi come base della conduttività a 15°,3.

La soluzione era così preparata:

$Ni(NO_3)_2$	gr.	0,56
Piridina	»	49,330
Acqua	»	50

Temperatura	Coeff. di temperatura
17°	0,022
22	0,030
25	0,032
30	0,040
36	0,037
40	0 037

Sistema: Acqua, esametilentetramina, sale inorganico.

L'esametilentetramina si comporta in molti casi, apparentemente come la piridina. Infatti può dare, ad es. col solfato e cloruro di rame, combinazioni ben definite risultanti dall'unione di essa con i detti sali. Il Barbieri in varie note [1] la usò per ottenere in forma ben definita e stabile sali che, a cagione, della loro instabilità, non si erano fino allora ottenuti. Poichè la piridina ha servito allo stesso scopo, si potrebbe supporre che anche l'esametilentetramina potesse dare ioni complessi coi sali inorganici ad essi combinabile. Se ciò fosse, aggiungendo ad una soluzione di solfato di Cu, Ni, Co, deil'esametilentetramina si dovrebbe ottenere una diminuzione della conducibilità elettrica per la formazione dei cationi complessi del tipo dei sali studiati dal Werner, in cui le basi possono essere unite a valenze secondarie dei cationi.

(1) Atti R. Acc. Lincei, 19, II, (584): 20, I (119).

Sistema : Acqua, esametilentetramina, nitrato cobaltoso.

La soluzione di $Co(NO_3)_2$ conteneva % gr. 1,83. Su 10 cc. di questa soluzione, portati a 50 cc. con acqua distillata, fu determinata la conducibilità elettrica. Si esperimentò poi con soluzioni contenenti 10 cc. di soluzione di $Co(NO_3)_2$ e varie proporzioni di esametilentetramina. Esse furono preparate aggiungendo alla soluzione di $Co(NO_3)_2$ quantità calcolate di una soluzione di esametilentetramina al 14 % e l'acqua occorrente.

H_2O cc.^{3}	Soluzione $Co(NO_3)_2$ % gr. 1,83 cc.^{3}	Soluzione esametilentetramina gr. 14 % cc.^{3}	Molecole $Co(NO_3)_2$	Molecole esametilentetramina	Conducibilità specifica a 25°
40	10	0	1	0	$36,80^{-4}$
39	10	1	1	1	$36,80^{-4}$
38	10	2	1	2	36.80^{-4}
35	10	5	1	5	$36,80^{-4}$
30	10	10	1	10	$36,80^{-4}$
20	10	20	1	20	$36,80^{-4}$
10	10	30	1	30	$36,80^{-4}$
0	10	40	1	40	$36\ 80^{-4}$

Sistema : Acqua-esametilentetramina-nitrato nicheloso

Si operò come nel caso precedente, usando una soluzione di $Ni(NO_3)_2$ contenente % gr. 1,83 di sale. La soluzione di esametilentetramina conteneva gr. 14 % cc.^{3}

I risultati sono i seguenti :

H_2O cc.[3]	Soluzione $Ni(NO_3)_2$ % gr. 1,83 cc.[3]	Soluzione esametilentetramina gr. 14 % cc.[3]	Molecole $Ni(NO_3)_2$	Molecole esametilentetramina	Conducibilità specifica a 25°
40	10	0	1	0	37,75—4
39	10	1	1	1	37,75—4
38	10	2	1	2	37.75—4
37	10	3	1	3	37,75—4
35	10	5	1	5	37,75—4
30	10	10	1	10	37.75—4
25	10	15	1	15	37,75—4
20	10	20	1	20	37,75—4
10	10	30	1	30	37,75—4
0	10	40	1	40	37,75—4

Sistema : Acqua-esametilentetramina-acetato di rame.

Dalle determinazioni condotte come nel modo precedente, riporto i risultati nella tabella che segue:

H_2O cc.[3]	Soluzione $Cu(CH_3COO)_2$ % gr. 1,81 cc.[3]	Soluzione esametilontetramina gr. 14 % cc.[3]	Molecole $Cu(CH_3COO)_2$	Molecole esametilentetramina	Conducibilità specifica a 25°
40	10	0	1	1	11,01—4
39	10	1	1	1	11.01—4
38	10	2	1	2	11,01—4
35	10	5	1	5	11,01—4
30	10	10	1	10	11,01—4
20	10	20	1	20	11,01—4
10	10	30	1	30	11,01—4
0	10	40	1	40	11,01—4

Come si vede, l'azione dell'esametilentetramina è ben differente: non dà cationi complessi come fa la piridina, ma si unisce ai sali analogamente a quanto avviene per l'acqua di cristallizzazione.

CONCLUSIONI

Dalle esperienze suesposte è pertanto lecito concludere:

1° Che la piridina può unirsi a certi cationi per dare origine a cationi complessi.

2° Che al disotto dei 40° questi cationi complessi sono stabili.

3° Che essi si comportano con l'acqua analogamente ai cationi semplici, e dànno quindi idrati instabili del tipo n(Py)R n'(H_2O) i quali si scindono in acqua e cationi complessi n(Py)R ad una temperatura inferiore ai 40°.

4° Che l'esametilentetramina non forma ioni complessi e che combinandosi ai sali si comporta analogamente all'acqua di cristallizzazione.

Andamento della conducibilità elettrica per diverse concentrazioni di piridina dei sistemi :

Acqua-piridina-nitrato nicheloso ;

Acqua-piridina-nitrato cobaltoso ;

Acqua-piridina-bromuro di sodio.

Andamento della conducibilità elettrica per diverse concentrazioni di piridina nel sistema :

Acqua-piridina-acetato di rame.

Bologna — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Della velocità di reazione fra acetato mercurico e anilina

Nota di G. ROSSI

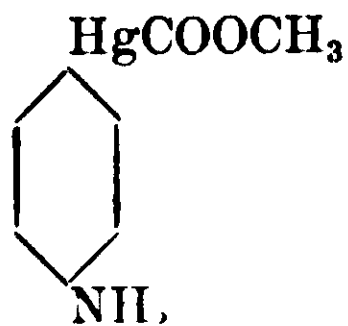
L'acetato mercurico può reagire con le amine aromatiche ed entra allora in nucleo, sostituendo gli atomi di idrogeno ed attaccandosi direttamente al carbonio.

Pesci, Piccinini, Ruspaggiari hanno descritto molte di queste combinazioni, fra le quali una fra acetato mercurico ed anilina ([1]).

Facendo reagire una molecola di acetato mercurico sciolta nella minima quantità d'acqua possibile, con una di anilina, si ottiene, dopo un certo tempo, un precipitato cristallino di questa costituzione

$HgCOOCH_3$

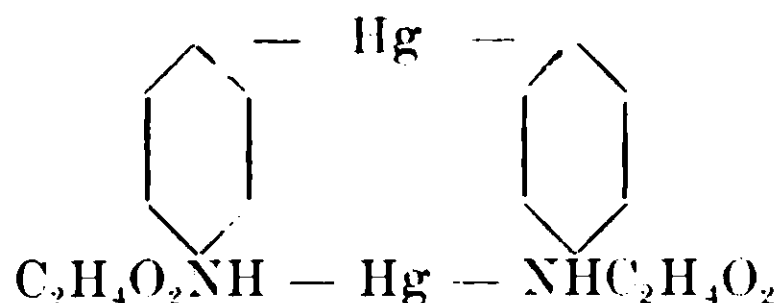
(anello benzenico)

NH_2

([1]) Gazz. Chimica XXII, II, 1892 p. 608.

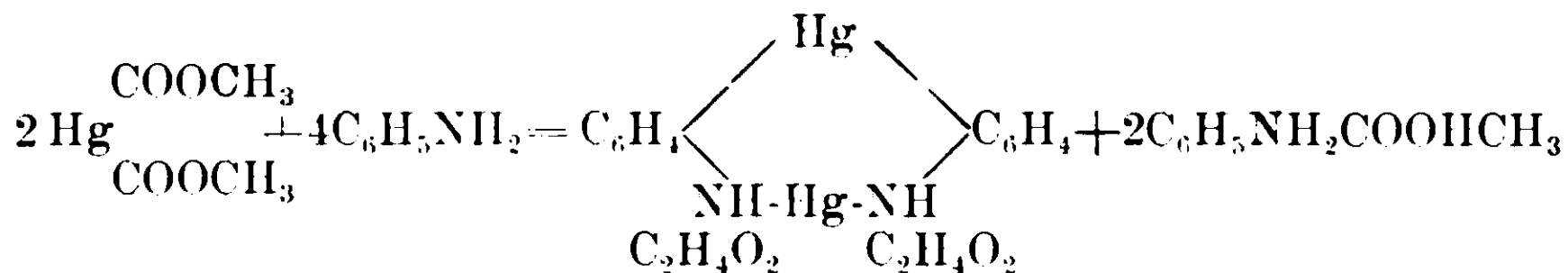
La reazione va intesa così: che si liberi una molecola di acido acetico a spese di un atomo di idrogeno dell'anello benzolico e di un anione dell'acetato mercurico, e che il mercurio, con la valenza rimasta libera, si attacchi a quel carbonio, che ha perduto l'atomo di idrogeno:

$$C_6H_5NH_2 + Hg(C_2H_3O_2)_2 = C_6H_4NH_2HgCOOCH_3 + CH_3COOH$$

Veramente questa reazione fu prima interpretata in un altro modo (1). Si suppose cioè che si formasse il seguente composto:

$$\begin{array}{c} \diagup\diagdown - Hg - \diagup\diagdown \\ C_2H_4O_2NH - Hg - NHC_2H_4O_2 \end{array}$$

e precisamente un sale di una metallamina complessa, costituita da due molecole di anilina, legate fra loro da due atomi di mercurio, uno in posizione para e l'altro ai due azoti.

La reazione sarebbe proceduta così:

$$2\,Hg\begin{matrix} COOCH_3 \\ COOCH_3 \end{matrix} + 4C_6H_5NH_2 = C_6H_4\begin{matrix} \diagup Hg \diagdown \\ \diagdown \begin{matrix} NH\text{-}Hg\text{-}NH \\ C_2H_4O_2 \quad C_2H_4O_2 \end{matrix} \diagup \end{matrix}C_6H_4 + 2C_6H_5NH_2COOHCH_3$$

Due molecole di acetato mercurico con quattro di anilina avrebbero dunque dato una molecola dell'acetato della metallamina complessa e cioè l'acetato di paramercuriodifenilenmercuriodiammonio e due di acetato di anilina.

In seguito però fu dimostrato che il composto formatosi è quello più semplice, che ho descritto sopra.

Le amine, combinate così col sale mercurico, costituiscono composti basici salificati. Così fu ottenuto il nitrato, il cloruro ecc. sostituendo all'anione acetico l'anione nitrico, cloridrico ecc.

Alcune sostanze, che si ottengono facendo reagire le amine aromatiche con i sali mercurici, furono da tempo descritte da vari autori, ma venivano allora considerate o come combinazioni dirette fra amina e sale mercurico, oppure come derivati di radicali ipotetici più o meno complessi.

(1) Gazz. Chim. XXIV, II, 1894 p. 457.

Che io mi sappia, nessuno poi, fin ad ora, ha tentato di studiare la velocità di queste reazioni, per vedere se e come si verifica in esse la legge degli equilibri chimici e per avere in questi composti complessi misure, che confermassero vieppiù le teorie esposte sulla meccanica chimica.

Io ho pensato però di studiare la reazione, descritta sopra, tra acetato mercurico e anilina, ed ho ottenuto risultati concordanti, che dimostrano come si verifichi, anche in questo caso, la legge sugli equilibri, e come sia possibile misurare il valore della costante K, ovvero di quella costante, che dovrebbe rappresentare il potenziale chimico, analogamente al potenziale elettrico ecc.

PARTE SPERIMENTALE

A tal uopo, cominciai col preparare una soluzione di acetato mercurico, assolutamente scevro di acetato mercuroso.

Nella soluzione determinai il titolo in mercurio, precipitando, in un volume determinato, il mercurio allo stato di solfuro. Diluii poscia la soluzione in modo che una grammimolecola di acetato mercurico fosse contenuta in cc. 1910,2.

Così, aggiungendo a 1910,2 cc. di soluzione, la grammimolecola di anilina, che occupa un volume di cc. 89,8, si aveva come volume totale cc. 2000 ovvero due litri.

In questo modo avevo il volume in cui aveva reagito una grammimolecola di acetato mercurico con una di anilina.

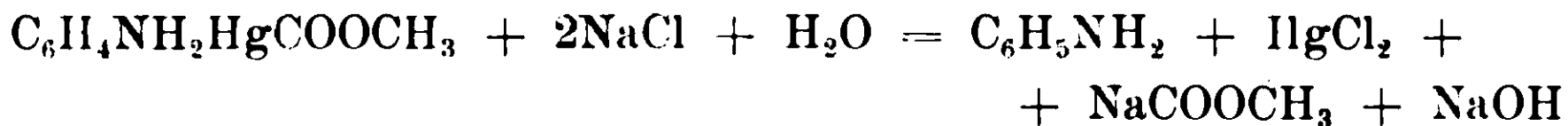
Le esperienze furono fatte aggiungendo a cc. 19,1 della sopradetta soluzione di acetato mercurico gr. 0.9 di anilina purissima e tenendo il tutto in un termostato a 25°.

Alla fine dei tempi voluti, aggiungevo una soluzione di cloruro sodico in eccesso e così precipitavo il composto e, nello stesso tempo, trasformavo l'acetato mercurico, che non aveva reagito, in cloruro mercurico. Questo era necessario poichè, a differenza di quest'ultimo, l'acetato mercurico si idrolizza, a contatto dell'acqua, e impartisce alla soluzione reazione acida. Questo avrebbe nociuto alle mie esperienze.

Filtravo il liquido e, su questo, determinavo la quantità di acido acetico resasi libera. Da essa calcolavo la quantità di acetato mer-

curico e di anilina, che aveva reagito e così avevo le diverse concentrazioni.

Si potrebbe pensare che, facendo agire il cloruro di sodio sull'acetato di p-mercurioanilina, si avesse formazione di idrato sodico secondo questa reazione

$$C_6H_4NH_2HgCOOCH_3 + 2NaCl + H_2O = C_6H_5NH_2 + HgCl_2 + \\ + NaCOOCH_3 + NaOH$$

Se questo avvenisse quantitativamente si dovrebbe avere, alla fine, il liquido neutro perchè, per una molecola di acetato di p-mercurioanilina, si sarebbe liberata una molecola di idrato di sodio necessaria per saturare la quantità di acido acetico, (una molecola), resa libera nella formazione di una molecola del composto organo-mercurico in questione.

Questa reazione però potrebbe procedere parzialmente, e, in questo caso, i dati sarebbero errati, perchè l'idrato di sodio resosi libero, avrebbe neutralizzato parte dell'acido acetico formatosi nella prima reazione. Le cose però non vanno così, perchè, trattando delle condizioni in cui ho operato l'acetato di p-mercurioanilina con cloruro sodico, non si ha formazione di idrato sodico.

La reazione procede quindi così:

$$C_6H_4NH_2HgCOOCH_3 + NaCl = C_6H_4NH_2Hg_3Cl + NaCOOCH_3$$

e si forma cioè, per doppio scambio il cloruro della metallamina, che precipita e acetato di sodio. La reazione è bimolecolare. Le concentrazioni dei corpi che reagiscono sono corrispondenti, così che ho potuto applicare la formula semplificata

$$K = \frac{V}{t} \cdot \frac{x}{a\,(a - x)}$$

Ho fatto dei saggi per vedere quando la reazione cominciava e quando finiva ed ho constatato che, dopo 30 secondi, si aveva già una piccola formazione di acido acetico, e, dopo un'ora e un quarto, la reazione non procedeva oltre.

I risultati sono raccolti nella seguente tabella e sono riferiti ad una grammimolecola:

Tempo	Acido acetico liberatosi (in grammi)	Anilina, che non ha reagito (in grammi)	Valore della costante K dedotta dalla formula $\frac{V}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$
5'	9,840	77,748	0,000843
10'	16,920	66,77	0,000844
15'	22,08	58,78	0,000834
30'	32,40	42,78	0,000841
60'	43,12	27,71	0,000844

CONCLUSIONI

Le esperienze fatte dimostrano ancora una volta il verificarsi della legge degli equilibri chimici.

Mi pare interessante l'aver potuto dimostrare come anche in questa reazione tutt'altro che semplice si verifichi la costante K, che ho potuto misurare e che si aggira a 25° su 0,000841.

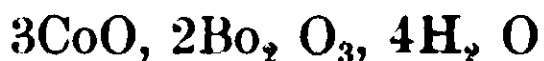
Bologna — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Tetraborato cobaltoso ed esametilentetramina

Nota di G. ROSSI

Rose (1) descrive un composto ottenuto trattando molecola per molecola il solfato cobaltoso con tetraborato sodico.

Questo composto, di color bianco rossastro, è pochissimo solubile in acqua, solubile in acqua fredda contenente poco acido solforico; non dimostra affatto di contenere sodio e fu dallo stesso Rose definito come la combinazione di tre molecole di ossido cobaltoso e due di anidride borica, più 4 molecole di acqua; la sua formula sarebbe

$$3CoO, 2Bo_2 O_3, 4H_2 O$$

Trattando dunque un sale cobaltoso con il tetraborato sodico non si ottiene il corrispondente tetraborato cobaltoso, ma il sale più complesso descritto dal Rose. Ch'io mi sappia nessuno, finora, ha

(1) Pog. (299), J. B. 1852 (311).

preparato il tetraborato cobaltoso: esso però esiste in soluzione, ma non si può separare perchè si trasforma immediatamente nel composto insolubile descritto da Rose.

Barbieri [1] in diverse note ha dimostrato come si possono fissare sali instabili mediante basi organiche. In questo modo egli è riuscito ad ottenere diversi sali che non erano stati preparati prima di lui.

Scagliarini [2], basandosi su questo principio, ha potuto ottenere diversi nitriti instabili fissandoli con esametilentetramina o con piridina.

Io stesso ottenni il tiosolfato rameico fissato con anilina, piridina e esametilentetramina.

Per analogia ho tentato di ottenere il tetraborato cobaltoso fissandolo con esametilentetramina, e sono riuscito infatti ad avere una sostanza che corrisponde precisamente alla previsione.

Bisogna dunque ammettere che, trattando un sale cobaltoso con tetraborato sodico, si formi nella reazione il tetraborato cobaltoso che, per la sua instabilità, si trasforma immediatamente nel composto descritto dal Rose. In presenza di esametilentetramina il tetraborato cobaltoso non può trasformarsi nel composto di Rose, perchè viene fissato dalla base e si separa unito a questa in forma ben definita e stabile.

PARTE SPERIMENTALE

Ho sciolto gr. 5,9 di acetato cobaltoso in cc. 100 di acqua. Ho aggiunto alla soluzione gr. 5 di esametilentetramina. D'altra parte ho sciolto a caldo gr. 12,7 di tetraborato sodico, ed ho aggiunto alla prima soluzione quest'ultima agitando vivamente. Si è subito separata una sostanza rosea amorfa, che ho lasciato in riposo per 24 ore e che poi ho separato per filtrazione. Dopo averla lavata bene con acqua l'ho seccata fra carta prima e poscia nel vuoto sopra acido solforico. La sostanza precipitata è gelatinosa, contiene molt'acqua, che perde con grande difficoltà. Secca è di color rosso, molto dura, triabile. E' insolubile in acqua e fredda e calda, si scioglie negli

(1) At. R. Acc. Lincei, 19, II, 584: 20, I, 119, 161-164.
(2) At. R. Acc. Lincei, 21, II, 88, 151.

acidi diluiti scomponendosi. Scaldata su lamina di platino si scompone. All'analisi dette i seguenti risultati:

1. gr. 0,3656 dettero gr. 0,0790 di Co metallico.
2. gr. 0,2388 » gr. 0,0506 » »
1. Co % 21,60 2. Co % 21,19
Gr. 1,3152 dettero gr. 0,0594 di H_2O H_2O % 4,51
Gr. 0,1925 » cc. 10,4 di N a P = 749, t = 12; N % = 6,31.
Calcolato per $(CoBo_4O_7)_3C_6H_{12}N_4 . 2H_2O$.
Co % 21,43; N % 6,81; H_2O % 4,38.

Bologna — Ist. di chim. farmaceut. della R. Università.

Azione del perossido di sodio sulla benzidina in presenza di alcool etilico.

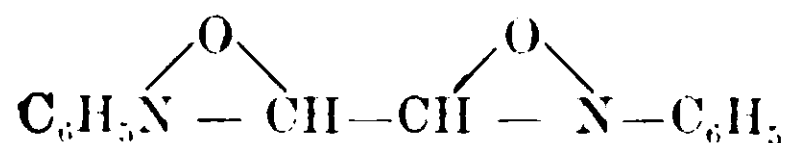
Nota di G. ROSSI.

Trattando all'ebollizione una soluzione alcoolica di benzidina con perossido di sodio, avviene una violenta reazione e il liquido, dapprima giallastro, per graduale aggiunta del perossido, passa al rosso ed arriva ad assumere una colorazione rosso-vinosa. Questo liquido depone poca sostanza cristallina rossa. Quando venga diluito con acqua separa un'abbondante sostanza giallo-rossastra solubile in alcool, cloroformio, benzolo, acetone, pochissimo solubile in acqua. Questa sostanza è il risultato dell'unione del prodotto d'ossidazione della benzidina col prodotto d'ossidazione dell'alcool etilico.

La sostanza ottenuta corrisponde alla formula empirica

$$C_{14}H_{12}O_2N_2$$

ed è il glicol-N-feniletere

$$C_6H_5N \overset{O}{\frown} CH - CH \overset{O}{\frown} N - C_6H_5$$

Questo prodotto fu ottenuto da diversi autori con diversi metodi: Pechmann [1] l'ottenne per trattamento del nitrosobenzolo col diazometano; Bamberger [2] e Pechmann [3] per trattamento della fenilidrossilamina con gliossal; Bamberger [4] l'ottenne pure facendo rea-

(1) Ber. 30, 2461, 2875.
(2) Ges. Zürich. 1896, 178.
(3) Ber. 30, 1875.
(4) Ber. 33, 949.

gire il metilene-N-N-difenilidrossilamina con una soluzione al 40 % di formaldeide.

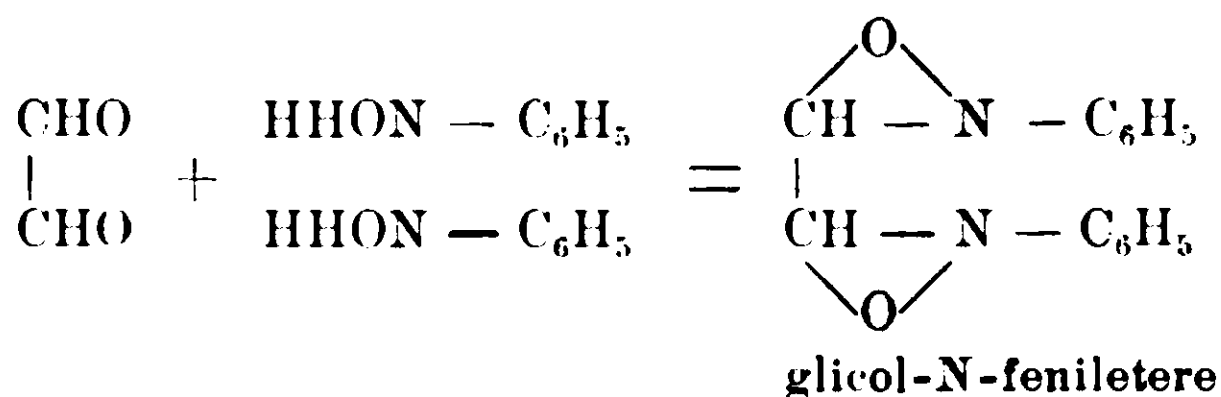
Esso è descritto come una sostanza cristallizzata in aghi di color giallo-oro, o giallo-rosso, fusibili a 182-183° con scomposizione.

Il prodotto da me ottenuto è appunto giallo-rosso, fonde scomponendosi a 182-183°, è solubile nei medesimi solventi del glicol-N-etere-fenilico, si scompone come questo per trattamento con acidi minerali in fenilidrossilamina e gliossal. Trattato infatti con acido cloridrico a caldo dà un liquido che ha il potere di ridurre il reattivo di Fehling, mentre la sostanza originaria non riduce affatto tale reattivo.

Il composto da me ottenuto per i suoi caratteri è dunque certamente il glicol-N-feniletere. Vediamo ora come può essere proceduta la reazione.

Bamberger [1] ha ottenuto il composto trattando il gliossal con la fenilidrossilamina: la reazione avviene così:

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CHO \end{array} + \begin{array}{l} HHON - C_6H_5 \\ \\ HHON - C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH - N - C_6H_5 \quad (\text{O tra CH e N}) \\ | \\ CH - N - C_6H_5 \quad (\text{O tra CH e N}) \end{array}$$

glicol-N-feniletere

Nel mio caso è lecito supporre che, per ossidazione, la benzidina abbia originato la fenilidrossilamina. La reazione è forse andata in due tempi perchè in primo luogo si è, probabilmente, formato un prodotto d'ossidazione superiore, che, per azione della soda alcoolica, derivata dalla trasformazione del perossido di sodio in soda caustica, si è ridotta a fenilidrossilamina, la quale ha reagito col gliossale formatosi per ossidazione dell'alcool.

PARTE SPERIMENTALE.

Gr. 10 di benzidina furono disciolti in cc. 200 di alcool a 50° e portato il tutto all'ebollizione in pallone munito d'apparecchio a ricadere, aggiunsi allora a piccole prese gr. 15 di perossido di sodio in modo che la reazione non avvenisse con troppa violenza. Questa

[1] Ges. Zurich., 1896, 178.

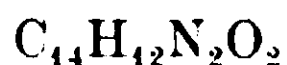
operazione deve essere fatta con grande cura, perchè avviene spesso che il perossido giunto a contatto della soluzione provoca l'accensione dei vapori dell'alcool. Può pure avvenire, se si aggiunge troppo rapidamente il perossido di sodio, un'esplosione per verosimile formazione di perossido di etile. Procedendo però con precauzione, aggiungendo cioè a poco a poco il perossido di sodio, si evitano tutti gli inconvenienti.

La soluzione si riscalda e diventa sempre più rossa fino a raggiungere alla fine, come fu detto, un color rosso vinoso. Quando tutto il perossido di sodio fu aggiunto, scaldai la soluzione all'ebollizione in refrigerante a ricadere per un'ora. Ottenni la separazione di poca sostanza cristallina rossa. Aggiunsi subito due volumi di acqua e raccolsi poscia la sostanza giallo-rossiccia precipitata. Ho lavato con acqua il prodotto, l'ho seccato, disciolto in acetone, precipitato frazionatamente per aggiunta di acqua e, dopo averlo seccato di nuovo, l'ho sciolto ancora in acetone acquoso e caldo e ho lasciato il liquido a sè. Si è separato nello spazio di poche ore una sostanza cristallizzata in mammelloni di aghi microscopici di color giallo-rosso, fusibile con decomposizione a 182–183°, solubile in alcool, cloroformio, acetone, benzolo, etere di petrolio e pochissimo solubile in acqua.

Seccato nel vuoto sopra acido solforico dette all'analisi i seguenti risultati:

C % 60,96 ; H % 5,51 ; N % 11,98.
» 69,89 ; » 5,56 .

Calcolato per la formula:

$C_{14}H_{12}N_2O_2$

C % 70,00 ; H % 5,00 ; N % 11,66.

Bologna — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

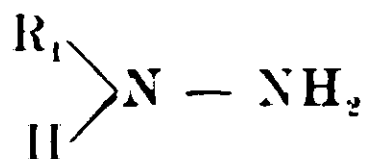
Contributo allo studio della fototropia.

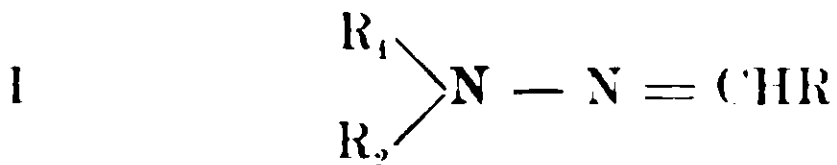
Nota di F. BOVINI e F. GRAZIANI.

Il fenomeno della fototropia è stato riscontrato oramai in un numero assai grande di composti appartenenti a diverse classi di sostanze, ma ogni ricerca diretta a stabilire l'essenza intima del fenomeno stesso si è mostrata finora vana. Si è potuto soltanto formulare qualche regola che metterebbe in relazione la costituzione di alcune classi di composti con la loro possibilità di essere fototropi: così si è riscontrato che dei *fulgidi* di H. Stobbe (¹) soltanto i diaril- e i triaril-fulgidi possono presentare la fototropia, mentre non sono mai fototropi i monoaril- e i tetraaril-fulgidi. D'altra parte si è finora sempre verificata la regola di M. Padoa e F. Graziani per ciò che si riferisce agli idrazoni (²); infine, recentemente, H. Stobbe e H. Mallison (³) hanno potuto stabilire che in alcuni derivati dello stilbene è possibile la fototropia quando in essi sia contenuto un aggruppamento solfonico, ed inoltre un residuo acetilaminico $CH_3 . CO-NH-$ o formilaminico $H.CO-NH-$.

Si presentava quindi conveniente un ulteriore studio per cercare di mettere in relazione queste regole colla ragione intima del fenomeno. E poichè, con grande probabilità, questa non sarà una soltanto, ma diversa per classi di composti sostanzialmente diversi, così noi abbiamo preso per ora in esame soltanto il gruppo degli idrazoni.

Partendo dalla considerazione che gli idrazoni finora esaminati derivano tutti da idrazine monosostituite del tipo:

$$\begin{matrix} R_1 \\ H \end{matrix} \Big> N - NH_2$$

ci è sembrato utile di studiare se il fenomeno era ancora possibile quando l'altro idrogeno dell'$-NH-$ fosse sostituito con un radicale R_2, cioè in idrazoni del tipo:

$$\text{I} \qquad \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \Big> N - N = CHR$$

(¹) Liebigs Annalen *359*, 1.

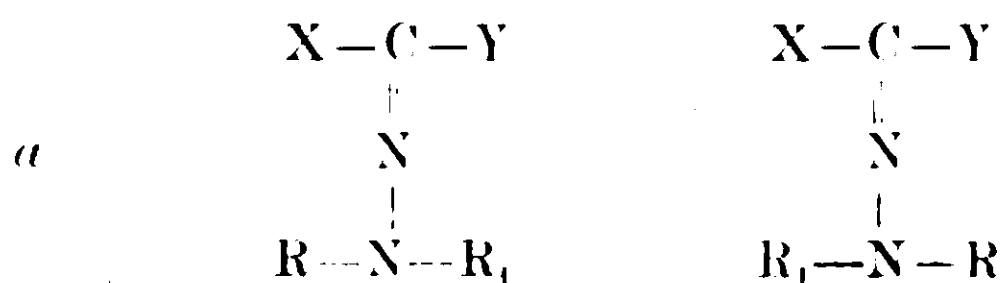
(²) Rendiconti R. Acc. dei Lincei **1909**, II, pag. 269 e **559**; **1910**, I, pag. 489.

(³) Berichte d. d. Chem. Gesell. *46*, 1234 (1913).

M. Padoa e L. Santi (1), che hanno studiata un'analoga questione per il caso degli osazoni, ritengono che per gli idrazoni di tale costituzione non si possa avere fototropia: tuttavia ci è sembrato opportuno compiere uno studio sistematico in questo senso.

Gli idrazoni da noi esaminati derivano: dalla difenil, dalla ditolil, dalla metil-fenil, dalla benzil-fenil e dalla fenil-β-naftil-idrazina. I radicali R_1 e R_2 di tali idrazine sono stati, in generale, riscontrati idonei alla fototropia, e furono scelti così che in taluni idrazoni si avesse $R_1 = R_2$ (difenil- e ditolil-idrazoni), ed in altri R_1 e R_2 fossero tra loro diversi (metil-fenil, benzil-fenil e fenil-β-naftil-idrazoni).

Quest'ultimo caso fu da noi preso in considerazione, oltre che per il fatto di poter riunire (come nella fenil-β-naftil-idrazina) due radicali che assai bene si prestano a dare composti fototropi, anche perchè negli idrazoni di tale tipo si presenta la possibilità teorica di una stereoisomeria (2) di cui si possono così rappresentare le due forme possibili:

$$a \qquad \begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \\ N \\ | \\ R-N-R_1 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \\ N \\ | \\ R_1-N-R \end{array}$$

(1) Rendiconti R. Acc. dei Lincei, 1912, II, 192.

(2) Trattandosi di un fenomeno così complesso come quello della fototropia, che non si è ancora potuto riferire a nessuna delle isomerie steriche o di struttura, note finora, non ci è sembrato di dovere escludere *a priori* la possibilità di una trasformazione stereoisomera del tipo citato. Questo a malgrado che tali isomerie non siano mai state riscontrate.

Formule analoghe alle (*a*) furono date per la benzilmonossima da Auwers e V. Meyer (Berichte *22*, 537), ed accettate dapprima ad interpretare l'esistenza di idrazoni stereoisomeri, ma furono dimostrate, dopo lunga e cortese polemica, erronee da Hantzsch e Overton (Berichte **26**; 9 e 16) giusta l'ipotesi già formulata da A. Werner e Hantzsch (Berichte 23; 11), secondo i quali gli idrazoni stereoisomeri noti, analogamente alle ossime, devono essere rappresentati dagli schemi:

$$\begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \\ N.NRR_1 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \\ R_1RN-N \end{array}$$

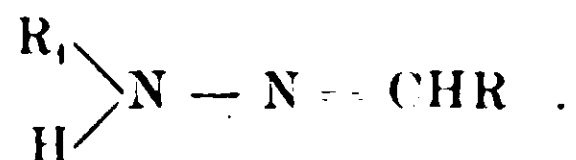
E' evidente che per queste isomerie sarebbe del tutto indifferente, negli idrazoni del nostro tipo, che essi provengano da idrazine mono- o bisostituite, con radicali uguali o diversi.

Tale isomeria è, come si vede, possibile anche negli idrazoni derivanti da idrazine monostituite i quali, com'è noto, possono essere fototropi. Si potrebbe dunque supporre che le due forme *(a)* siano quelle che si presentano nella fototropia: la luce opererebbe il passaggio da l'una all'altra forma, il calore, la trasformazione inversa (punto di scoloramento).

Il risultato delle nostre esperienze ci porta però ad escludere tali ipotesi, in quanto:

nessuno degli idrazoni da noi preparati è fototropo.

Poichè dunque in nessun caso idrazoni del tipo (I), in cui tutti gli idrogeni dell'idrazina sono sostituiti, presentano la fototropia, si può argomentare essere necessaria la presenza di un idrogeno idrazinico libero perchè tale fenomeno possa manifestarsi. Esso sarebbe possibile, considerando idrazoni di aldeidi, soltanto per quelli del tipo:

$$\begin{matrix} R_1 \\ H \end{matrix} \Big> N - N = CHR \quad .$$

A spiegazione di questo fatto si può supporre che l'idrogeno dell'—NH— possieda particolari proprietà, e, come è stato già riscontrato in molti casi per l'idrogeno iminico, per la sua speciale posizione in vicinanza di doppi legami, possa godere di una certa mobilità e trasferirsi nella molecola dando luogo a spostamenti dei doppi legami stessi.

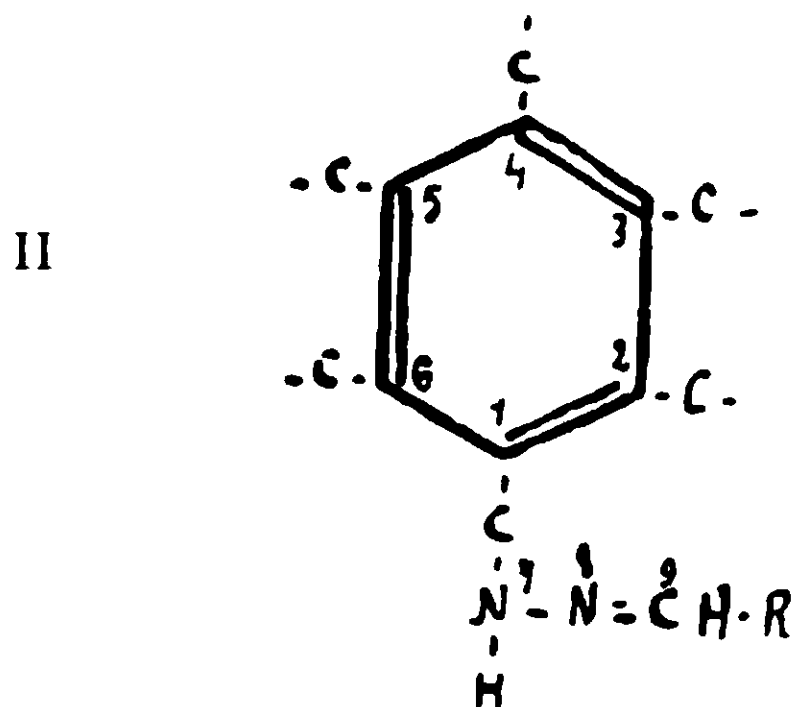
Ma in qual modo si può immaginare tale mobilità di quell'idrogeno nella molecola? Tale il problema che si presenta, ed al quale noi tenteremo di dare una risposta, per quanto non ci si possa finora basare che sulle ipotesi.

Per rendersi conto dei mutamenti di colorazione, che sono la manifestazione della fototropia, conviene, secondo noi prendere in considerazione i gruppi cromofori che sono presenti nella forma ordinaria degli idrazoni, e quelli che eventualmente in essi possono formarsi. Siccome è noto che l'introduzione di nuovi gruppi cromofori in generale comporta un aumento nell'intensità della colorazione dipendente dal numero, dalla natura e dalla posizione reciproca di di tali gruppi, così noi prenderemo in esame le variazioni che in

quantità e qualità si hanno nei gruppi cromofori in conseguenza dei diversi casi di spostamento deil'idrogeno.

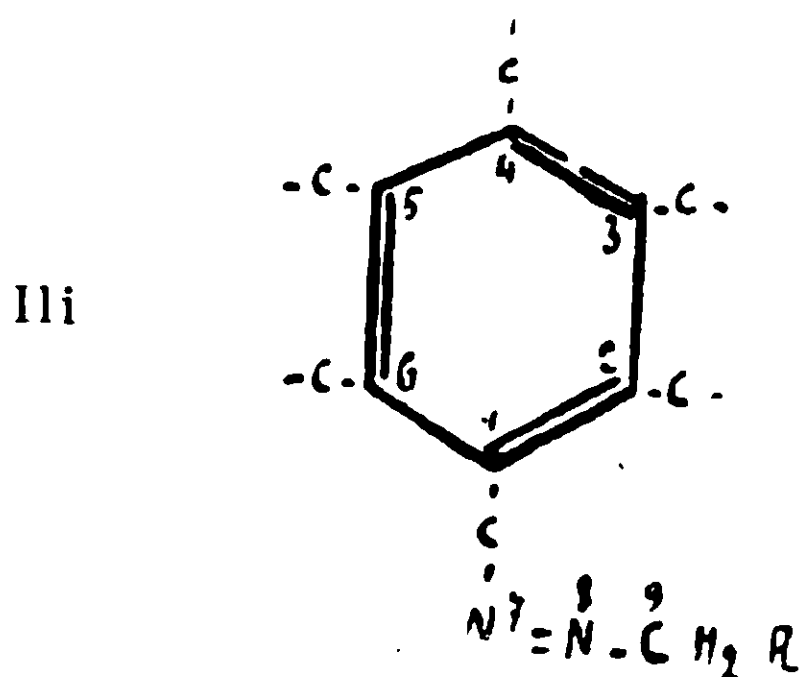
Tutti gli idrazoni fototropi finora noti corrispondono allo schema generale:

II

$\overset{7}{N}H-\overset{8}{N}=\overset{9}{C}H\cdot R$

in cui si può considerare il gruppo cromoforo $-\overset{8}{N}=\overset{9}{C}H-$: cromotoro debole, tanto che tali composti sono per solito leggermente colorati e talvolta incolori.

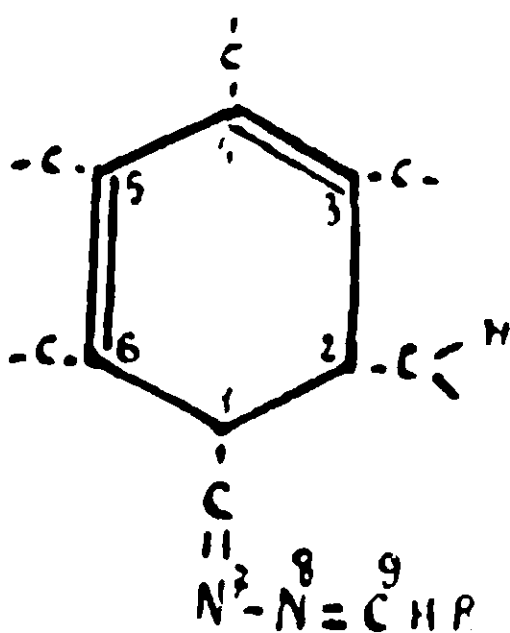
Se imaginiamo che l'atomo di idrogeno mobile passi all'atomo di carbonio 9, allora si ottiene un composto dello schema (III):

III

$\overset{7}{N}=\overset{8}{N}-\overset{9}{C}H_2 R$

nel quale, al cromoforo esistente neila configurazione (II), se ne sostituisce un altro, il gruppo azoico $-\overset{7}{N}=\overset{8}{N}-$, il quale agisce in generale più fortemente.

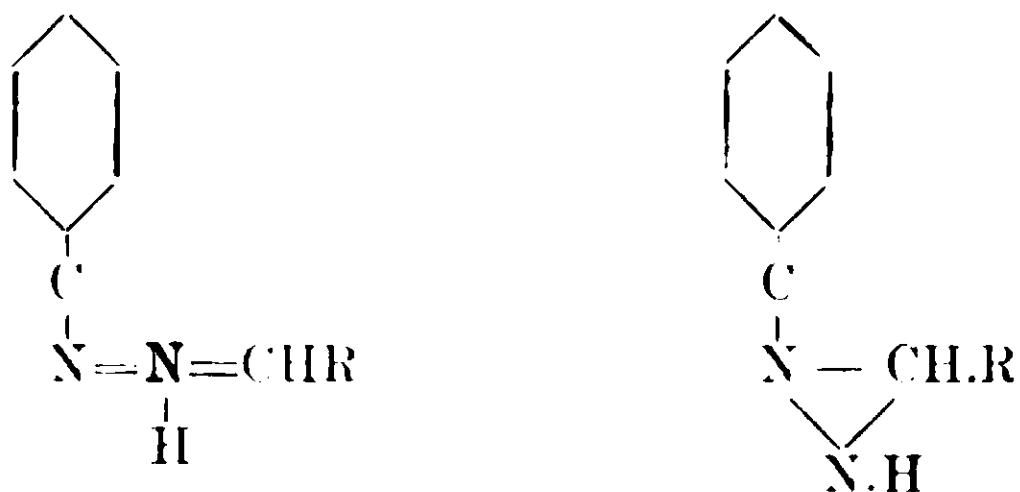
D'altra parte si può supporre che l'atomo di idrogeno migri nell'anello benzenico, ottenendosi per es. un composto corrispondente allo schema (IV):

IV

C N=N=CHR (hand-drawn structure IV: benzene ring with positions 1–6, —C— substituents, C at 1, =N⁷—N⁸=C⁹HR)

nel quale, oltre a rimanere inalterato il primitivo cromoforo $\overset{8}{—N}=\overset{9}{CH}—$, se ne forma un'altro assai forte, l'aggruppamento chinoide, rinforzato a sua volta dal *vicino* cromoforo $\overset{1}{—C}=\overset{7}{N}—$.

Resterebbero infine da considerarsi i due schemi :

C
N=N=CHR
H

C
N — CH.R
N.H

Questi però, oltre al sembrarci più artificiosi, non darebbero alcuna ragione del fenomeno della fototropia in quanto per essi non vengono a formarsi cromofori efficaci : crediamo perciò di poterli escludere senz'altro.

Ci limiteremo quindi ad esaminare quale delle due forme (III) e (IV) meglio si presti, in rapporto ai fatti *finora* noti, a spiegare la fototropia degli idrazoni. Ed a parer nostro, quella che si presenta come la più probabile è la (IV), la quale, oltre a renderci più facilmente ragione del mutamento di colore per contenere più numerosi e più forti gruppi cromofori, può mettersi in relazione con la regola di Padoa e Graziani e darne forse la spiegazione.

Infatti, osservando che qualora si ammetta la migrazione dell'atomo di idrogeno nel nucleo benzenico, essa con ogni probabilità avrà luogo colla minore traiettoria possibile, *cioè in posizione orto*, è evidente che tale migrazione non potrà più avvenire nel caso in cui uno degli idrogeni in 2 o in 6 sia sostituito. E tutti e due questi

idrogeni debbono essere liberi, poichè, come ammise Kekulé per ispiegare l'esistenza di un solo derivato monosostituito del benzolo, la posizione orto in cui si trovano il semplice ed il doppio legame non è sempre la stessa, bensì il collegamento tra due atomi di carbonio consecutivi muta periodicamente, in modo oscillatorio.

Ammesso ciò, nessun impedimento a tale migrazione può invece venire apportato dall'essere sostituiti idrogeni delle posizioni *meta* e *para*: in perfetto accordo colla regola di Padoa e Graziani che esclude la fototropia in idrazoni derivanti da idrazine ortosostituite, mentre ne ammette la possibilità quando la sostituzione si abbia soltanto nelle posizioni meta e para.

Il fenomeno della fototropia negli idrazoni andrebbe quindi, secondo noi, così inteso: che i raggi di piccola lunghezza d'onda favorirebbero il passaggio dell'idrogeno iminico nella posizione orto del radicale dell'idrazina, con formazione di un anello chinoide e conseguente aumento dell'intensità della colorazione; i raggi di grande lunghezza d'onda ed il calore produrrebbero il ripristinamento dell'idrazone propriamente detto, che è la forma stabile, meno colorata (1).

PARTE SPERIMENTALE

Difenilidrazoni.

Alcuni di questi idrazoni sono stati preparati sciogliendo in acqua il cloridrato dell'idrazina, aggiungendo acetato sodico, poi goccia a goccia l'aldeide o la sua soluzione alcoolica quando essa era solida; gli altri sospendendo in acqua la difenilidrazina, sciogliendola con la quantità necessaria di acido acetico ed aggiungendo l'aldeide. Nell'un caso e nell'altro, agitando fortemente, si separano gli idrazoni

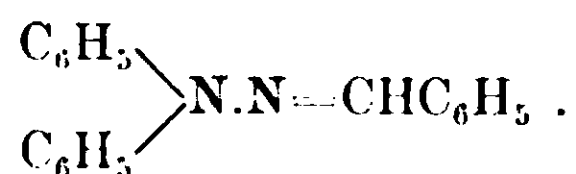
(1) Vogliamo qui ricordare, iniziando uno studio sistematico sulla fototropia di una certa classe di composti, un fatto, finora nuovo in fototropia, recentemente osservato da Stobbe e Mallison (loc. cit.) in certi derivati dello stilbene. In tali sostanze fototrope la presenza di ossigeno attiva il fenomeno, mentre invece lo impedisce un ambiente di idrogeno.

Ma poichè, come i citati autori hanno constatato, i mutamenti fototropi di questi composti sembrano di natura tutta particolare, non suscettibili quindi di una generalizzazione agli idrazoni, fulgidi ecc., così noi non crediamo per ora di potere applicare criteri simili ai composti che abbiamo in esame. Sarebbe tuttavia assai interessante lo studiare se fenomeni analoghi si verifichino per gli idrazoni fototropi.

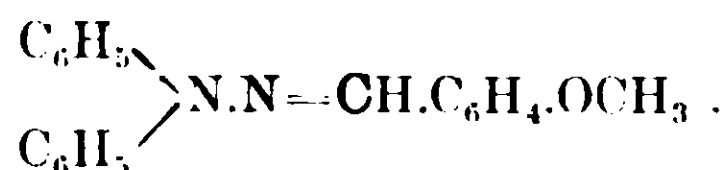
generalmente in goccie oleose che si rapprendono dopo un certo tempo in grumetti solidi cristallizzabili dall'alcool.

I. - Difenilidrazoni.

1. — *Difenilidrazone della benzaldeide*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N.N{=}CHC_6H_5 \; .$$

Dall'alcool in minutissimi aghetti giallo-verdognoli. Fonde a 125°. Già preparato da E. Fischer (1) col P. F. 122°.

2. — *Difenilidrazone dell'anisaldeide*

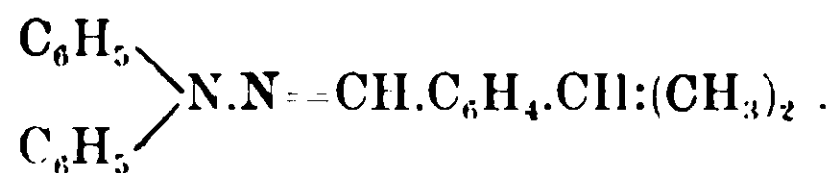
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N.N{=}CH.C_6H_4.OCH_3 \; .$$

Fu cristallizzato dall'alcool assoluto in cui è poco solubile anche a caldo. Cristalli bianchi ben formati che fondono a 76°. Non ci risulta noto.

Grammi 0,1126 diedero cc. 9,5 di azoto alla temp. 17° ; pressione 741 mm.

Grammi 0,1215 diedero cc. 10,2 di azoto alla temp. 19°; pressione 738 mm.

Calcolato : N °/₀ 9,27 ; trovato : N °/₀ 9,55 ; 9,32.

3. — *Difenilidrazone del cuminolo*

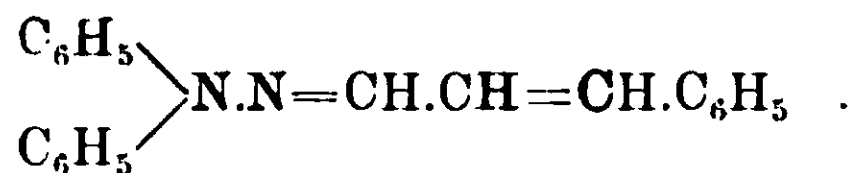
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N.N{=}CH.C_6H_4.CH{:}(CH_3)_2 \; .$$

Cristallizza dall'alcool a 95° in lunghi aghi splendenti giallo-citrino. Fonde a 80-81°. E' stato precedentemente preparato da A. D. Maurenbrecher (2) col P. F. 78,5 ; 78,5°.

Grammi 0,1392 diedero cc. 11,05 di azoto alla temp. di 14° ; pressione 741 mm.

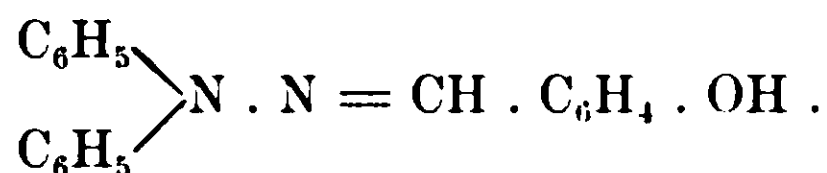
Calcolato : N °/₀ 8,92 ; trovato : N °/₀ 9,04.

(1) Liebigs Annalen, *190*, 170.
(2) Berichte d. d. chem. Gesell. 39, 3583.

4. — *Difenilidrazone dell'aldeide cinnamica*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> N.N{=}CH.CH{=}CH.C_6H_5 \ .$$

Dall'alcool in laminette sottili di color giallo intenso fondenti a 134°,5. Maurenbrecher (loc. cit.) lo descrive come aghi e col P. F. 135-136°.

5. — *Difenilidrazone dell'aldeide salicilica.*

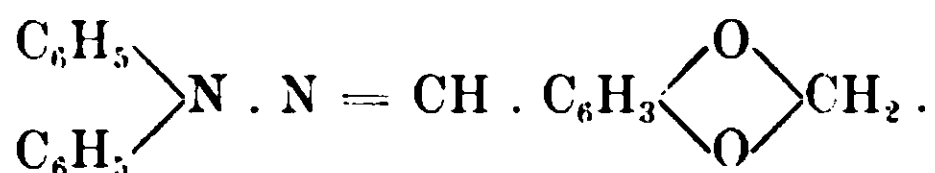
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> N \ . \ N = CH \ . \ C_6H_4 \ . \ OH \ .$$

fu ottenuto dall'alcool a 95° in aghi ben formati, leggermente rosei. Punto di fusione 139-140°.

Preparato da Stahel [1] col P. F. 138,5°.

Gr. 0,1373 diedero cc. 11,8 di azoto alla temp. di 15°; pressione 748 mm.

Calcólato: N °/₀ 9,73; trovato: N °/₀ 9,85.

6. — *Difenilidrazone del piperonal.*

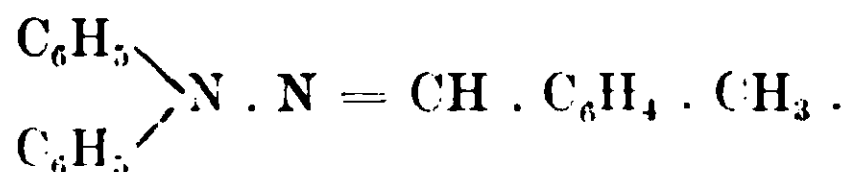
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> N \ . \ N = CH \ . \ C_6H_3 \!\!< \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \!\!> CH_2 \ .$$

Cristallizza dall'alcool diluito in aghi piatti, leggermente gialli che fondono a 133°.

Maurenbrecher (loc. cit.) lo descrive come tavole bianche fondenti 134-135°.

Gr. 0,0977 diedero cc. 7,85 di azoto alla temp. di 17°; pressione 742 mm.

Calcolato: N °/₀ 8 86; trovato: N °/₀ 9,05.

7. — *Difenilidrazone dell'aldeide p.toluica,*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> N \ . \ N = CH \ . \ C_6H_4 \ . \ CH_3 \ .$$

Dall'alcool assoluto si ottiene in piccoli aghetti bianchi. Punto di fusione 83-84°. Già preparato da Maurenbrecher (loc. cit.).

[1] Liebigs Annalen 258, 248.

Gr. 0,1205 diedero cc. 10,8 di azoto alla temp. di 21°; pressione 744 mm.

Calcolato: N % 9,79; trovato N % 9,96.

II. — p.Ditolilidrazoni.

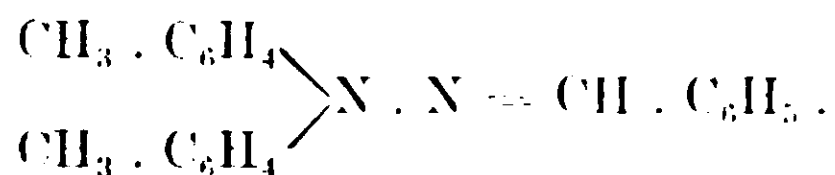
La p.ditolilidrazina fu preparata, come già da A. Lehne [2], sospendendo in alcool il nitroso derivato della p. ditolilamina e riducendolo con polvere di zinco ed acido acetico (temp. da 5 a 15°).

Dal benzolo, l'idrazina libera cristallizza in fogliette fondenti a 170°. (Lehne 171-172°).

Gli idrazoni furono ottenuti dal cloridrato col solito metodo e cristallizzati dall'alcool.

Nessuno di essi ci risultò noto.

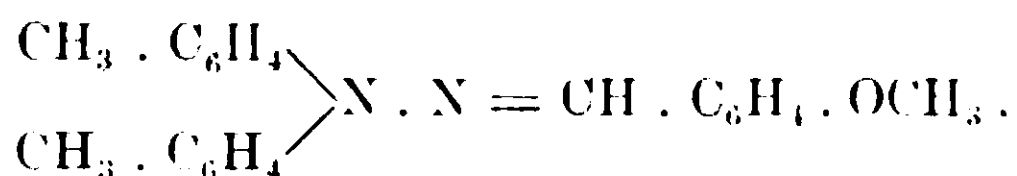
1. — *p.ditolilidrazone della benzaldeide.*

$$\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ CH_3 . C_6H_4 \end{matrix} \rangle N . N = CH . C_6H_5 .$$

Piccoli prismi gialli, fondenti a 99°.

Gr. 0,1662 diedero cc. 14,0 di azoto alla temp. di 18°: pressione 744 mm. (su KOH).

Calcolato: N % 9,33; trovato N % 9,48.

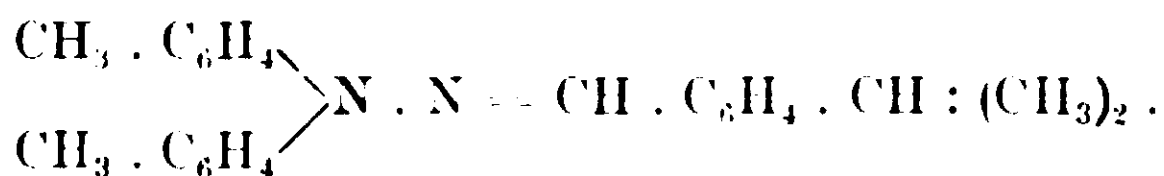
2. — *p-ditolilidrazone dell'anisaldeide.*

$$\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ CH_3 . C_6H_4 \end{matrix} \rangle N . N = CH . C_6H_4 . OCH_3 .$$

Cristallizza in grandi aghi piatti, lievemente giallognoli. Punto di fusione 128°.

Gr. 0,1021 diedero cc. 7,8 di azoto alla temp. di 15°; pressione 740 mm. (su KOH).

Calcola: N % 8,49; trovato: N % 8,67.

3. — *p.ditotitidrazone del cuminolo.*

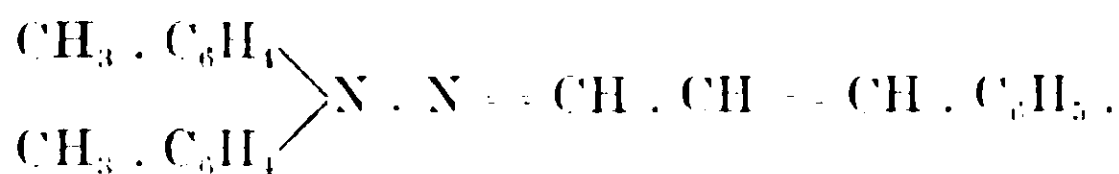
$$\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ CH_3 . C_6H_4 \end{matrix} \rangle N . N = CH . C_6H_4 . CH : (CH_3)_2 .$$

fu ottenuto in lunghi aghi bianchi sericei che fondono a 104°.

(2) Berichte d. d. chem. Gesell. 13, 1546

Gr. 0,0647 diedero cc. 4,8 di azoto alla temp. di 17°; pressione 740 mm. (su KOH).

Calcolato: N % 8,18; Nrovato: 8,33.

4. — *p.ditobilidrazone dell'aldeide cinnamica.*

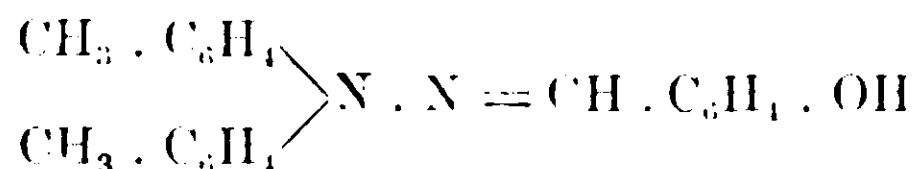
$$\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ CH_3 . C_6H_4 \end{matrix} > N . N = CH . CH = CH . C_6H_5 .$$

si ottenne cristallizzato in aghi piatti di colore giallo intenso.

Punto di fusione 143°.

Gr. 0,0867 diedero cc. 6,7 di azoto alla temp. di 18°; pressione 741 mm. (su KOH).

Calcolato: N % 8,59; trovato: 8,65.

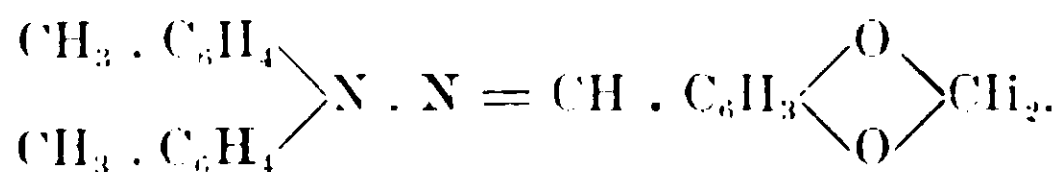
5. — *p.ditolilidrazone dell'aldeide salicilica*

$$\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ CH_3 . C_6H_4 \end{matrix} > N . N = CH . C_6H_4 . OH$$

Polvere cristallina giallo verdastra. Fonde a 126°.

Gr. 0,0672 diedero cc. 5,4 di azoto alla temp. di 20°; press. 743 mm. (su KOH).

Calcolato: N % 8,86; trovato: N % 8,93.

6. — *p.ditolilidrazone del piperonal*

$$\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ CH_3 . C_6H_4 \end{matrix} > N . N = CH . C_6H_3 < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2 .$$

Cristallizza in fogliette bianche fondenti a 134°.

Gr. 0,0938 diedero cc. 6,8 di azoto alla temp. di 18° ; press. 740 mm. (su KOH).

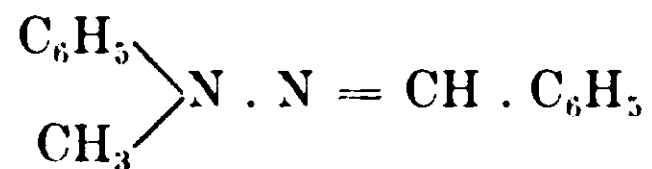
Calcolato: N % 8,14; trovato: N % 8,11.

III. — **Metilfenilidrazoni**

Li abbiamo ottenuti aggiungendo l'aldeide alla soluzione di metilfenilidrazina in acido acetico diluito.

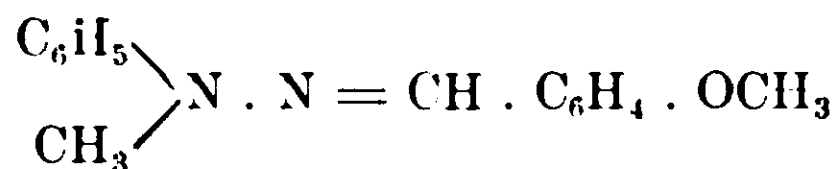
Cristallizzano tutti dall'alcool.

1. — *metilfenilidrazone della benzaldeide*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle N \,.\, N = CH \,.\, C_6H_5$$

Begli aghi di color giallo-paglierino. Punto di fusione 106°.

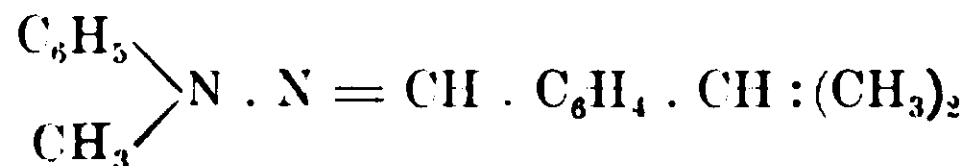
Preparato per la prima volta da Elbers (1) col P. F. 104°,5. Poi da Bamberger (2) (P. F. 102-102,5°) e da Goldstein (3) (P. F. 106°).

2. — *Metilfenilidrazone dell'anisaldeide*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle N \,.\, N = CH \,.\, C_6H_4 \,.\, OCH_3$$

Si ottenne cristallizzato in aghetti bianchi fondenti a 115°.

Bamberger e Pemsel (4) lo descrivono col P. F. 113,5-114°.

3. — *Metilfenilidrazone del cuminolo*

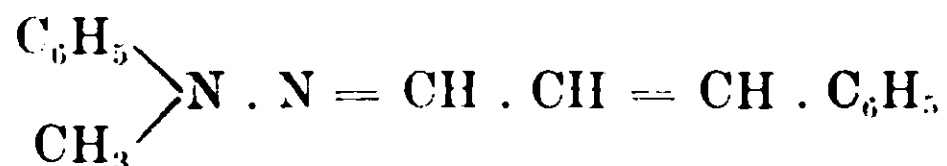
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle N \,.\, N = CH \,.\, C_6H_4 \,.\, CH : (CH_3)_2$$

Aghetti appena giallognoli. Punto di fusione 54°.

Non ci risulta precedentemente preparato.

Gr. 0,1652 diedero cc. 16,4 di azoto alla temp. di 19°; pressione 749 mm.

Calcolato: N % 11,11; trovato: N % 11,19.

4. — *Metilfenilidrazone dell'aldeide cinnamica*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle N \,.\, N = CH \,.\, CH = CH \,.\, C_6H_5$$

Cristallizza in minutissimi aghi di colore giallo intenso. Punto di fusione 114°.

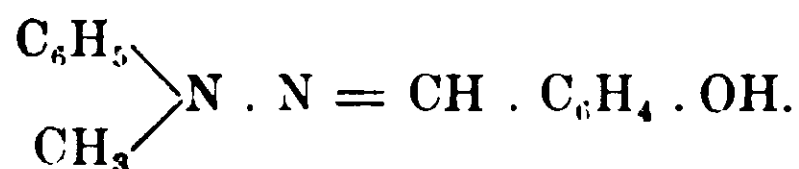
Non ci è risultato noto.

Gr. 0,1410 diedero cc. 14,9 di azoto alla temp. di 17°; pressione 747 mm.

Calcolato: N % 11,87: trovato: N % 12,00.

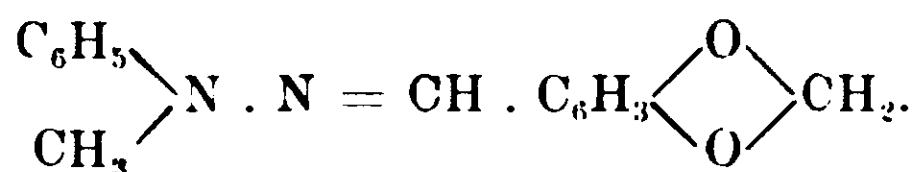
(1) Liebig's Annalen, *227*, 352.
(2) Berichte d. d. chem. Gesell., *27*, 373.
(3) Berichte d. d. chem. Gesell., *29*, 814.
(4) Berichte d. d. chem. Gesell., *36*, 363.

5\. — *Metilfenilidrazone dell'aldeide salicilica.*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! N \,.\, N = CH \,.\, C_6H_4 \,.\, OH.$$

L'abbiamo ottenuto in fogliette leggermente giallognole fondenti a 74°.

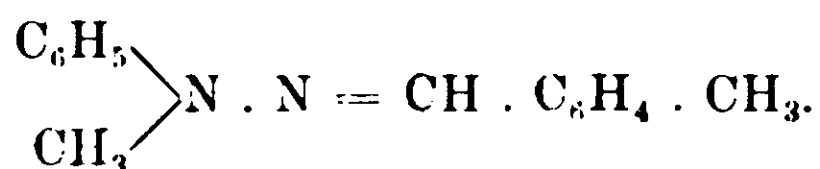
Già preparato da Labhardt e v. Zembrguski (1) che lo descrivono cristallizzato in aghi di P. F. 71°.

6\. — *Metilfenilidrazone del piperonal*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! N \,.\, N = CH \,.\, C_6H_3 \!<\! \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \!>\! CH_2.$$

Cristallizzato in lunghi aghi piatti o fogliette leggermente gialle con *nuance* verdognola. Punto di fusione 88°.

E' stato precedentemente preparato da Goldschmidt (2) col P. F, 85°.

7\. — *Metilfenilidrazone dell'aldeide p.toluica*

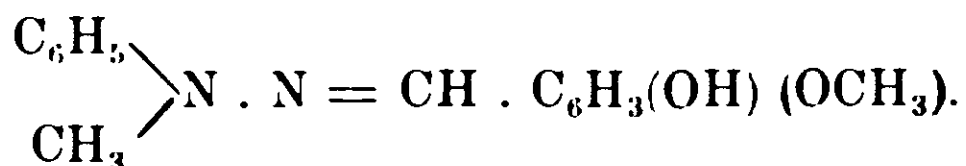
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! N \,.\, N = CH \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3.$$

Cristallizza in fogliette splendenti giallo-verdognole, untuose al tatto, che fondono a 122°.

Non ci risulta noto.

Gr. 0,1416 diedero cc. 15 6 di azoto alla temp. di 18°; pressione 747 mm.

Calcolato: N % 12,50; trovato: N % 12,45.

8\. — *Metilfenildrazone della vanillina*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! N \,.\, N = CH \,.\, C_6H_3(OH)\,(OCH_3).$$

Begli aghi bianchi fondenti a 122°.

Non preparato precedentemente.

Gr. 0,1492 diedero cc. 14,4 di azoto alla temp. di 18°; press 750 mm.

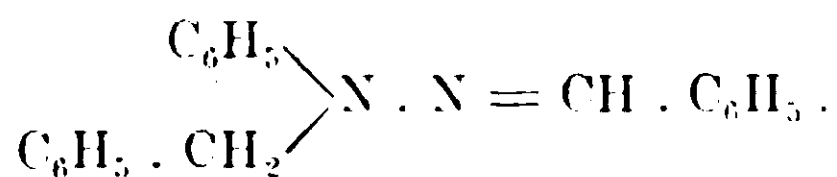
Calcolato: N % 10,94; trovato: N % 10,95.

(1) Berichte d. d. chem Gesell. *32*, 3661.
(2) Berichte d. d. chem. Gesell., *29*, 2328.

IV. — Fenilbenzilidrazoni

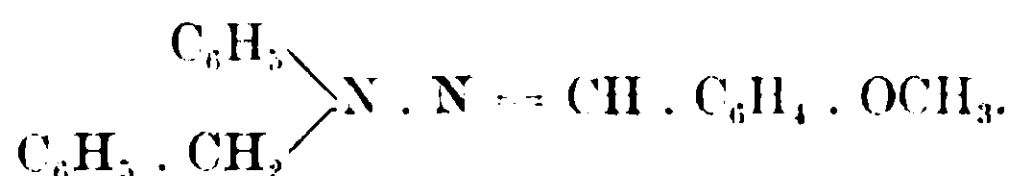
Furono, come i precedenti, preparati aggiungendo l'aldeide alla soluzione acetica diluita della fenilbenzilidrazina.

Fenilbenzilidrazone della benzaldeide

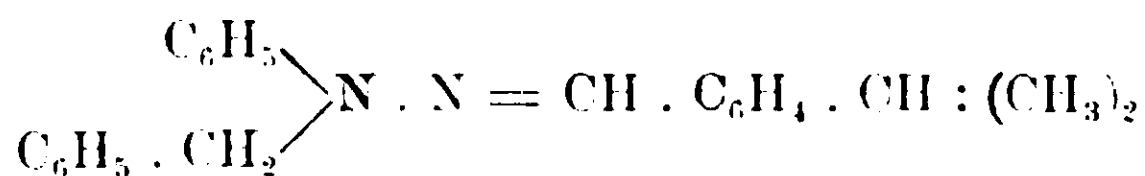
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \, . \, CH_2 \end{matrix} \!\!>\! N \, . \, N = CH \, . \, C_6H_5 \, .$$

Dall'alcool in aghetti giallognoli che fondono a 110°.

Philips [1] lo descrive col P. F. 111°.

2. — *Fenilbenzilidrazone dell'anisaldeide*

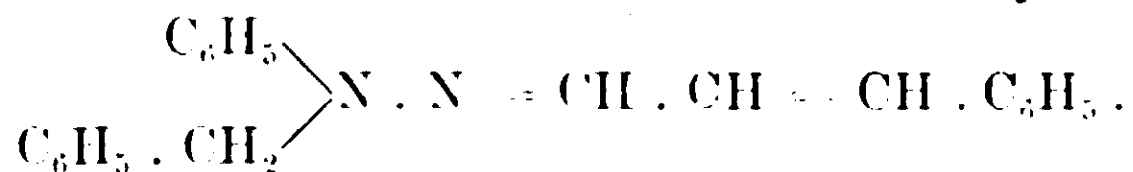
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \, . \, CH_2 \end{matrix} \!\!>\! N \, . \, N = CH \, . \, C_6H_4 \, . \, OCH_3 .$$

Già preparato da Minunni [2]. Cristallizza dall'alcool in lunghi aghi lievissimamente giallognoli, fondenti a 130°,5.

3. — *Fenilbenzilidrazone del cuminolo*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \, . \, CH_2 \end{matrix} \!\!>\! N \, . \, N = CH \, . \, C_6H_4 \, . \, CH : (CH_3)_2$$

Lunghi aghi bianchi con leggera *nuance* gialla. Punto di fusione 88°,5.

Minunni (loc. cit.) l'ha ottenuto fondente a 89-90°.

4. — *Fenilbenzilidrazone dell'aldeide cinnamica*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \, . \, CH_2 \end{matrix} \!\!>\! N \, . \, N = CH \, . \, CH = CH \, . \, C_6H_5 \, .$$

Poco solubile in alcool anche bollente, facilmente in benzolo caldo.

Fu cristallizzato da una miscela di alcool e benzolo in una polvere cristallina di colore giallo-citrino. Fonde a 167-168°

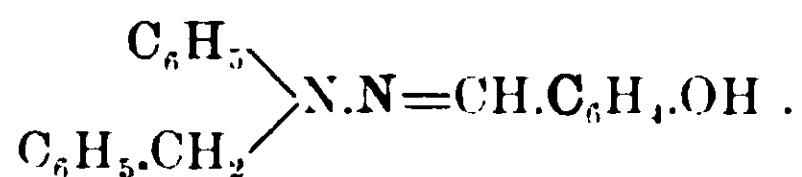
Non ci è risultato noto.

(1) Liebig's Annalen, *252*, 288.
(2) Gazz. chim. Ital., *27 b*, 237.

Gr. 0,0642 diedero cc. 5,2 di azoto alla temp. di 18°; pressione 746 mm.

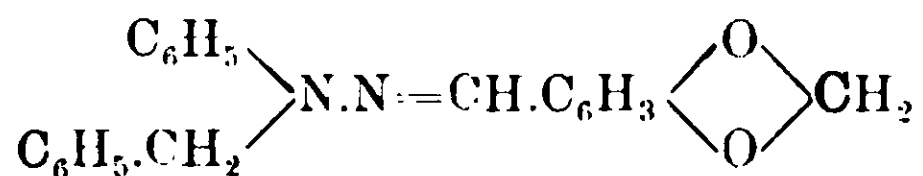
Calcolato: N % 8,97; trovato: N % 9,14.

5. — *Fenilbenzilidrazone dell'aldeide salicilica*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\Big\rangle N.N{=}CH.C_6H_4.OH\ .$$

Dall'alcool 95 % in aghi splendenti leggermente gialli che fonda a 116-116°,5.

Minunni (loc. cit.) dà il P. F. 117°-5.

6. — *Fenilbenzilidrazone del piperonal*

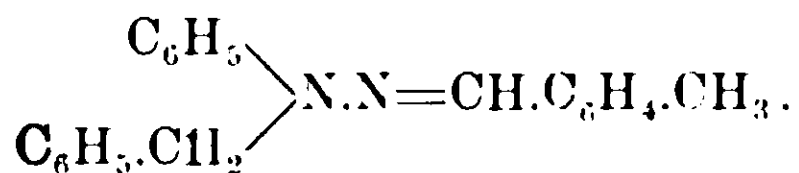
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\Big\rangle N.N{=}CH.C_6H_3\Big\langle\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\rangle CH_2$$

Aghetti splendenti leggermente giallognoli. Punto di fusione 124°.

Non ci risulta preparato in precedenza.

Gr. 0,1231 diedero cc. 10,0 di azoto alla temperatura di 26°,5; press. 742 mm.

Calcolato: N % 8,49; trovato: N % 8,70.

7. — *Fenilbenzilidrazone dell'aldeide p-toluica*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\Big\rangle N.N{=}CH.C_6H_4.CH_3\ .$$

Cristallizza in lunghi aghi sericei, soffici, bianchi, che fondono a 123-124°.

Non risulta noto.

Gr. 0,0974 diedero cc. 8,2 di azoto alla temperatura di 19°; pressione 748 mm.

Calcolato: N % 9,33; trovato: N % 9,38.

V. — Fenil-β-naftil-idrazoni.

La fenil-β-naftil-idrazina, che non ci risulta preparata prima d'ora, fu ottenuta, secondo il procedimento seguito da E. Fischer (1) per la

(1) Liebigs Annalen, *190*, 174.

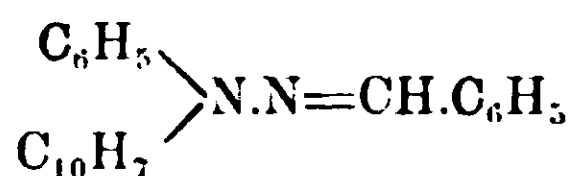
difenilidrazina, riducendo con zinco e acido acetico la nitrosamina corrispondente, descritta da J. Streiff [1].

Per le notevoli difficoltà di preparazione, e per l'esiguo rendimento, non abbiamo potuto ottenere che piccola quantità di cloridrato che non ci ha permesso di isolare e purificare l'idrazina libera per l'analisi.

Gli idrazoni furono preparati dalla soluzione acquosa del cloridrato con aggiunta di acetato sodico e delle aldeidi.

Nessuno di questi idrazoni risultò noto.

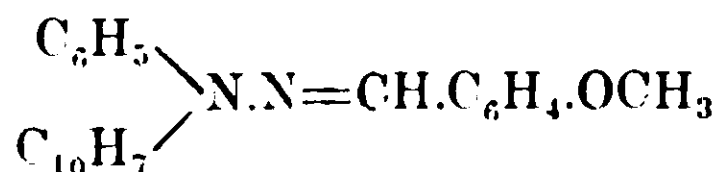
1. = *Fenil-β-naftil-idrazone della benzaldeide*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \searrow \\ C_{10}H_7 \nearrow \end{matrix} N.N{=}CH.C_6H_5$$

Dall'alcool in aghi ben formati giallognoli, che fondono a 92-93°.

Gr. 0,1529 diedero cc. 12,6 di azoto alla temperatura di 25°; pressione 746 mm. (su KOH).

Calcolato: N % 8,69; trovato: N % 8,99.

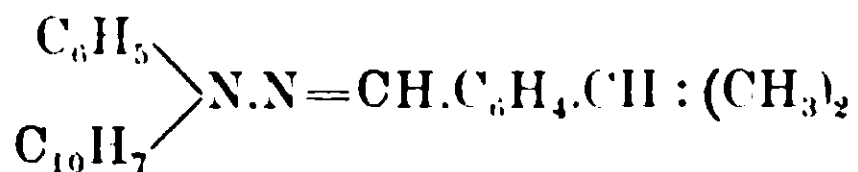
2. — *Fenil-β-naftil-idrazone dell'anisaldeide*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \searrow \\ C_{10}H_7 \nearrow \end{matrix} N.N{=}CH.C_6H_4.OCH_3$$

Si ottiene dall'alcool in grossi aghi prismatici, leggermente colorati. Punto di fusione 116-117°.

Gr. 0,0626 diedero cc. 4,6 di azoto alla temperatura di 24°; pressione 743 mm. (su KOH).

Calcolato: N % 7,95: trovato: N % 8,01.

3. — *Fenil-β-naftil-idrazone del cuminolo*

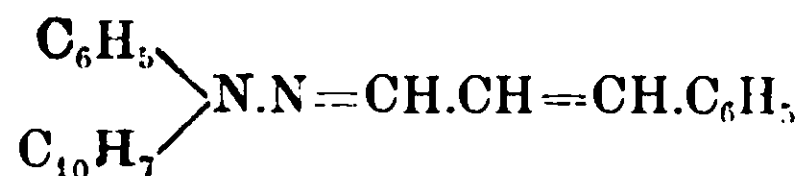
$$\begin{matrix} C_6H_5 \searrow \\ C_{10}H_7 \nearrow \end{matrix} N.N{=}CH.C_6H_4.CH:(CH_3)_2$$

Fu cristallizzato dall'alcool in piccoli aghi bianchi fondenti a 118°.

Gr. 0,0276 diedero cc. 2,0 di azoto alla temperatura di 24°; pressione 737 mm. (su KOH).

Calcolato: N % 7,69; trovato: N % 7,84.

(1) Liebigs Annalen. *209*, 159.

4. — *Fenil-β-naftil-idrazone dell'aldeide cinnamica*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} \!\!> N.N{=}CH.CH{=}CH.C_6H_5$$

Da una miscela di benzolo ed alcool cristallizza in minuti cristalli aghiformi di color giallo chiaro che fondono a 156°.

Gr. 0,0505 diedero cc. 3,9 di azoto alla temperatura di 27°; pressione 740 mm.

Calcolato: N % 8,05; trovato: N % 8,26.

5. — *Fenil-β-naftil-idrazone dell'aldeide p-toluica*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} \!\!> N.N{=}CH.C_6H_4.CH_3$$

Dall'alcool: cristallini ben formati aghiformi, di color giallo. Punto di fusione 154°.

Questo idrazone fu ottenuto in quantità troppo piccola perchè ne fosse possibile l'analisi.

Nel corso delle nostre ricerche bibliografiche ci è avvenuto di trovare descritto un fenomeno prodotto dalla luce, che, definito come un caso di fototropia, a noi sembra oltremodo strano.

Si tratta della *di-(10-ossifenantril)-9-amina*, descritta da J. Schmidt e H. Lumpp ([1]) come una sostanza che cristallizza da molto alcool in prismi splendenti, bruno-verdastri, che fondono a circa 230°.

« E' notevole — aggiungono questi autori — che la difenantrolamina *presenta la fototropia in soluzione eterea* ([2]). Infatti una soluzione della sostanza, preparata di fresco, è giallo-chiara alla luce del sole, mentre all'oscuro si colora in rosso-bruno, e mostra anche, in quest'ultimo caso, una spiccata fluorescenza.

Se la soluzione bruno-scura si espone alla luce essa diventa giallo-chiara, e nell'oscurità di nuovo rosso-bruna. Questo fenomeno può essere prodotto ripetute volte ponendo la soluzione alternativamente alla luce ed allo scuro, però rimane in fine giallo-chiara per lunga illuminazione. Sembra dunque trattarsi qui, come pel trifenil-

([1]) Berichte d. d. chem. Gesell. *41*, 4223 (1908).

([2]) Incidentalmente facciamo notare che la soluzione alcoolica della difenantrolamina non presenta il fenomeno: ciò che può far pensare ad una azione del solvente.

fulgide, di una alternativa trasposizione, di una fotoreazione reversibile ».

Che il fenomeno sia una fotoreazione reversibile non lo possiamo mettere in dubbio; ma si tratterà veramente di fototropia, quantunque esso si manifesti con mutamenti di colore?

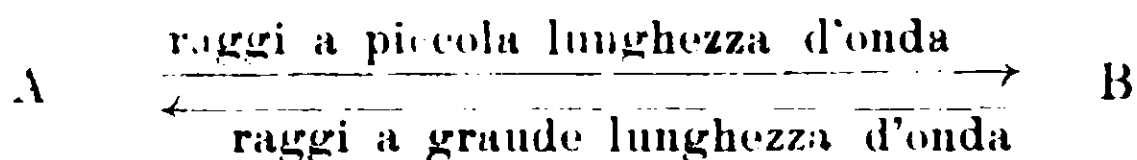
Questa nosta domanda può essere giustificata dal fatto che *tutte* le sostanze finora riscontrate fototrope (e sono ormai numerosissime) presentano il fenomeno allo stato solido: ciò che ha portato i diversi studiosi dell'argomento a ricercare la fototropia solamente nei solidi, quasi che a tale stato essa fosse legata. E nessun autore parla, se non incidentalmente e come dettaglio di preparazione, del colore delle soluzioni, nè alcuno accenna di avere mai osservato se le soluzioni delle sostanze fototropre presentassero eventualmente analoghi cambiamenti alla luce. Gli stessi Senier, Shepheard e Clarke [1], i quali da soluzioni in alcool etilico o in aloool amilico, a seconda delle concentrazioni e delle temperature, hanno potuto isolare le due forme fototrope della saliciden-β-naftilammina, non accennano affatto di avere constatato che le soluzioni siano sensibili alla luce. Anzi è dato costante di esperienza che la forma illuminata delle sostanze fototrope passa istantaneamente alla forma stabile quando la si ponga in un qualunque solvente.

Il caso osservato da Schmidt e Lumpp sarebbe però di altra indole, in quanto la sostanza che sarebbe fototropa in soluzione eterea non lo è invece allo stato solido. E noi non sappiamo se l'ammettere ciò non si presenti alla mente anche più strano di quello che lo sarebbe una eventuale permanenza del fenomeno nella soluzione di una sostanza fototropa.

Un altro fatto pel quale il caso descritto da Shmidt e Lumpp si differenzia essenzialmente da tutti quelli finora osservati di fototropia, sta in ciò, che la soluzione eterea della difenantrolamina diviene più colorata al buio, mentre alla luce il colore è più chiaro.

Ora, sempre nei moltissimi composti fototropi noti, la colorazione della forma illuminata è la più intensa; tanto che si può ad essi generalizzare la relazione stabilita da Stobbe per i suoi fulgidi:

(1) Journal of the Chem. Soc. — Trans. *101*, 1950 (1912).

A — raggi a piccola lunghezza d'onda → B
← raggi a grande lunghezza d'onda

dove A è la forma più chiara, B la più scura.

Inoltre Schmidt e Lumpp non accennano nemmeno ad una eventuale azione del calore, la quale è pure generalissima, nel senso che ad una certa temperatura la forma illuminata si trasforma nell'altra [1]

Cioè, per tutte le sostanze fototrope note avviene che il calore agisce in modo inverso alla luce e ad una temperatura inferiore al punto di fusione la forma B passa alla forma A (punto di scoloramento). Cosi che si ha per la forma B una zona di esistenza che va (alla luce) dalle temperature più basse al punto di scaloramento ; mentre la forma A è stabilita all'oscuro ad ogni temperatura, ed alla luce alle temperature superiori al punto di scoloramento. Nè, che noi sappiamo, esiste una sola eccezione a questa regola.

Per tali contrasti a leggi finora senza eccezione nel campo della fototropia, noi chiediamo: si può ascrivere il fenomeno notato da Schmidt e Lumpp a tale campo? ed anzitutto, si può parlare di fototropia delle soluzioni?

La risposta a tale questione non può essere data in base alla sola definizione che noi possediamo della fototropia, quella di Marckwald alla quale si sono riferiti tutti i ricercatori successivi, perchè è troppo imprecisa.

Marckwald [2] propone il nome di fototropia per quegli effetti della luce su « *certi cristalli* », che portano ad un mutamento di colore che sparisce più o meno prontamente al cessare della causa. Sembrerebbe dunque, basandosi su questa definizione, che Marckwald ritenesse la fototropia propria dello stato cristallino: tanto più che nei casi da lui osservati ricollega esplicitamente il fenomeno alla forma cristallina e tende a spiegarlo riferendosi ad isomerie fisiche dipendenti da tale stato.

Osserviamo però che il materiale sperimentale sul quale poteva basarsi era troppo poco perchè del fenomeno egli potesse dare una definizione precisa e tale che ne delimitasse nettamente il campo.

[1] Osserviamo però che nel caso di S. e L., trattandosi di soluzione eterea, l'effetto del calore non potrebbe compiersi che in un brevissimo intervallo di temperatura.

[2] Zeitschrift f. phys. Chem. 30, 140 (1899).

Come abbiamo già accennato, gli altri studiosi della fototropia non tengono parola di ciò; all'infuori di Semrier e Shepheard (¹) i quali eprimono l'opinione che il fenomeno debba, con tutta probabilità, considerarsi legato allo stato solido, perchè allora si potrebbe darne forse una più facile interpretazione. E di ciò va tenuto il debito conto.

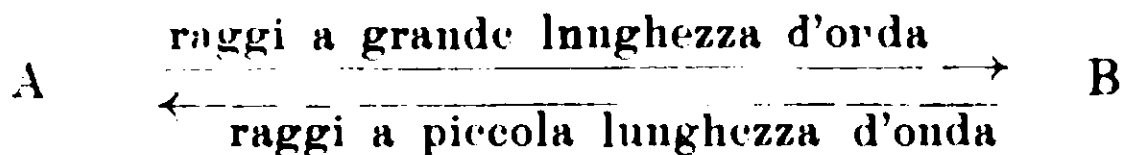
Eppure il caso osservato da Schmidt e Lumpp, che ha con le sostanze fototrope comuni alcuni caratteri fondamentali, cioè il mutamento di colore per effetto della luce, la riversabilità del fenomeno, ed infine la *stanchezza*, può far pensare.

Ora, date le cognizioni che al presente si hanno sull'argomento, noi domandiamo: si può, o no ascrivere alla fototropia il fenomeno osservato da S. e L.?

È chiaro che la risposta a tale domanda è connessa alla soluzione di queste due questioni:

1° La fototropia è esclusiva dello stato solido, o si può ammettere che sia possibile anche per liquidi e per le soluzioni?

2° Si può ammettere che un effetto della luce inverso a quello finora osservato, vale a dire un equilibrio:

$$A \underset{\text{raggi a piccola lunghezza d'onda}}{\overset{\text{raggi a grande lunghezza d'onda}}{\rightleftarrows}} B$$

sia possibile nella fototropia?

Noi non pretendiamo di risolvere tali quesiti. V'hanno in Italia e fuori scienziati chiarissimi che si sono con amore occupati di tali studi: ad essi spetta di stabilire se le regole fin qui acquisite siano tali da doversi ritenere assolute, quindi siano da definirsi fototropi solamente quei composti ai quali queste leggi possono applicarsi.

Oppure se occorra attendere d'aver trovate le cause intime del fenomeno prima di portare al campo alcuna limitazione, ritenendo per ora che fototropia debba chiamarsi il fenomeno per il quale certe sostanze solide, liquide o certe soluzioni, cambiano di colore per azione della luce e ritornano allo scuro del colore primitivo.

Torino — Laboratori di Chimica del R. Politecnico.

(¹) Journal of the chem. Soc. Trans., 95, 1944 (1909)

Su un nuovo metodo di determinazione quantitativa del mercurio allo stato metallico.

Nota di C. DUCCINI

I metodi comunemente usati per dosare direttamente il mercurio nei suoi sali, sono principalmente tre: quello di Erdmann e Marchand [1], il quale, com'è noto, consiste nello scaldare il sale di mercurio, intimamente mescolato con calce purissima. in corrente di anidride carbonica o di gas illuminante, facendo amalgamare il mercurio, che in tal modo distilla, con dell'oro, che viene pesato prima e dopo l'operazione; il metodo di riduzione con cloruro stannoso [2], consistente nel ridurre il sale mercurico con eccesso di cloruro stannoso, lavare il mercurio metallico così ottenuto prima con acido cloridrico e poi con acqua e seccarlo in essiccatore ad acido solforico fino a peso costante; ed infine il metodo elettrolitico.

Il metodo di Erdmann e Marchand dà resultati molto esatti, tanto è vero che questi AA. se ne servirono per la determinazione del peso atomico del mercurio, ma esige per la sua buona riuscita una abilità analitica non comune ed un tempo molto lungo. Il secondo metodo è più semplice e sbrigativo, senonchè fornisce quasi sempre dei resultati un po' troppo bassi. Il metodo elettrolitico, infine, non offre nessun vantaggio rispetto agli altri riguardo all'esattezza, anche non tenendo conto del deterioramento dell'elettrodo di platino che non è indifferente.

Vari anni or sono il Rimini [3] determinò il titolo di alcune soluzioni di cloruro mercurico con un metodo proposto precedentemente da Purgotti [4] per i sali di rame, fondato sul fatto che il solfato acido di idrazina in soluzione alcalina è capace di ridurre quantitativamente alcuni sali (di rame, di mercurio, ecc.), ed in soluzione acida alcune sostanze ossidanti (bicromato di potassio, biossido di manganese) sviluppando un volume di azoto esattamente proporzionale alla quantità di sale ridotto. Il Rimini facendo reagire un eccesso di sale di idrazina in un mezzo alcalino, con una quantità esattamante conosciuta di cloruro mercurico entro un apparecchio di

(1) Journ. f. prakt. Ch. XXXI (1844) p. 385
(2) Fresenius : Tr. d'anal. Chim. quantit. t. 1.
(3) Gazz. Chim. Ital. XXXIV (1904) I, 224.
(4) Gazz. Chim. Ital. XXVI (1899) II, 559.

Schultze-Tiemann, raccogliendo l'azoto sviluppatosi nella reazione, potè, dal volume di questo, risalire alla quantità di cloruro mercurico che era stato decomposto. Dai resultati di molte analisi dall'A. eseguite ci si convince subito della esattezza del metodo; peraltro è da osservare che tanto lui quanto Purgotti per ottenere dei resultati soddisfacenti dovettero impiegare soluzioni contenenti non meno di 1 gr. di sale, poichè altrimenti il volume dell'azoto sviluppatosi sarebbe stato così piccolo da far commettere errori rilevanti.

Approfittando sempre delle proprietà fortemente riduttrici del solfato acido di idrazina, io mi proposi di ridurre, in soluzione alcalina, il sale di mercurio anche impiegando quantità minime di esso (0.20 - 0.25 gr.), di trovare il modo di potere facilmente raccogliere, lavare ed asciugare perfettamente il precipitato di mercurio metallico per poterlo pesare direttamente, anzichè misurare l'azoto idrazinico svolgentesi nella reazione, come avevano fatto Purgotti e Rinuini, e di applicare il metodo a tutti i composti di mercurio solubili o che si potessero trasformare in tali.

Dopo una numerosa serie di determinazioni preliminari, che stimo inutile riferire, riuscii a stabilire le condizioni migliori nelle quali la precipitazione, il lavaggio e l'essiccamento si compiono, dopo essermi accertato che le diverse concentrazioni della soluzione da analizzare non influivano affatto sui resultati. Eseguii varie determinazioni con cloruro mercurico, nitrato mercuroso, joduro mercurico-potassico e cianuro mercurico, i resultati delle quali sono riassunti nelle tabelle che seguono. I sali adoperati erano purissimi.

I. *Cloruro mercurico.*

Adoperai quantità diverse di una soluzione contenente gr. 10 di cloruro mercurico in 1000 cc. di acqua. La precipitazione del mercurio fu fatta nel modo seguente. Nella bevuta contenente la soluzione aggiunsi a freddo un forte eccesso di soluzione di solfato acido di idrazina satura a temperatura ordinaria (ossia al 3,5 $^0/_0$ circa) e poi una soluzione di idrato potassico al 10 $^0/_0$ fino a reazione alcalina, agitando continuamente. Man mano che si aggiunge la potassa si forma un precipitato grigio di mercurio metallico finamente diviso e contemporaneamente si sviluppa azoto. Lasciando la bevuta per qualche tempo in riposo, il mercurio si deposita al fondo lasciando

al di sopra di sè un liquido un po' torbido, ma tale da far vedere nettamente la formazione di nuovo mercurio metallico per aggiunta ulteriore di soluzione idrazinica, qualora la riduzione non fosse avvenuta completamente.

Accertatomi che non era rimasto mercurio in soluzione, lasciai la bevuta in riposo per 6-8 ore, poscia decantai il liquido limpido su un piccolo filtro (Max Dreverhoff: Dresda, n. 402) tenuto precedentemente in essicatore a cloruro di calcio entro un pesafiltri, e preventivamente pesato; quindi lavai il precipitato per decantazione prima con acido cloridrico diluito e poi con acqua, e versai tutto il precipitato sul filtro. Il mercurio, ottenuto sotto forma di polvere grigio scura, man mano che si lava con acido cloridrico e con acqua diviene lucente e si raccoglie in globuletti, tantochè si può cominciare a versarlo sul filtro, senza timore che una parte di esso passi attraverso ai pori.

Peraltro, è bene procurare che la carta da filtro non sia molto sottile (la qualità sopra indicata l' ho riscontrata ottima) perchè altrimenti se ne perdono delle quantità non indifferenti. La precipitazione a caldo, oppure il riscaldamento subito dopo la precipitazione, per far raccogliere il mercurio in globuli di una certa grossezza, non sono consigliabili perchè, oltre a non poter raggiungere completamente lo scopo, il vapor d'acqua trascina sempre seco delle particelle di mercurio, fornendo dei resultati molto inferiori ai calcolati.

Raccolto il precipitato sul filtro, lo lavai prima con acqua fredda fino a totale scomparsa della reazione del cloro nelle acque di lavaggio, e poi ripetutamente con alcool al 98 $^0/_0$ ed infine con etere anidro. Quindi, posto il filtro col precipitato nel pesafiltri, feci circolare in quest'ultimo una lenta corrente di aria perfettamente secca per alcuni minuti, riposi tutto in essiccatore a cloruro di calcio per 5-6 ore e pesai.

L'essiccamento in stufa a circa 40°, anzichè con la corrente d'aria, produce sempre delle piccole perdite ed è quindi da escludere.

La tabella seguente mostra i risultati ottenuti col metodo descritto.

cc. di Soluzione	Mercurio ottenuto	Cloruro mercurico calcolato	Cloruro mercurico trovato	Differenze	Diff. %
25	g. 0,1846	g. 0,2500	g. 0,2500	± 0,0000	± 0,00
25	» 0,1844	» 0,2500	» 0,2497	— 0,0003	— 0,12
25	» 0,1848	» 0,2500	» 0 2503	+ 0,0003	+ 0.12
25	» 0,1845	» 0,2500	» 0.2500	± 0.0000	± 0.00
25	» 0,1842	» 0,2500	» 0,2495	— 0,0005	— 0,20
30	» 0.2210	» 0,3000	» 0,2993	— 0.0007	— 0,23
30	» 0,2210	» 0,3000	» 0,2993	— 0,0007	— 0,23
30	» 0,2211	» 0.3000	» 0,2995	— 0,0005	— 0.16
30	» 0,2218	» 0,3000	» 0,3004	+ 0,0004	+ 0.13
30	» 0,2213	» 0,3000	» 0,2997	— 0,0003	— 0,10
40	» 0 2957	» 0,4000	» 0,4005	+ 0,0005	+ 0,12
40	» 0,2949	» 0,4000	» 0,3994	— 0,0006	— 0 15
40	» 0 2945	» 0,4000	» 0,3989	— 0,0011	— 0,27
40	» 0,2948	» 0,4000	» 0,3993	— 0,0007	— 0,17
50	» 0,3696	» 0,5000	» 0,5006	+ 0,0006	+ 0,12
50	» 0,3684	» 0,5000	» 0,4990	— 0.0010	— 0,20
50	» 0,3690	» 0,5000	» 0,4998	— 0,0002	— 0,04
50	» 0,3682	» 0.5000	» 0,4987	— 0,0013	— 0.26
50	» 0 3690	» 0,5000	» 0,4998	— 0,0002	— 0,04
75	» 0 5527	» 0,7500	» 0,7486	— 0 0014	— 0,18
75	» 0,5530	» 0,7500	» 0,7490	— 0,0010	— 0,13
75	» 0,0540	» 0,7500	» 0,7504	+ 0,0004	+ 0,05
100	» 0,7384	» 1,0000	» 1,0002	+ 0,0002	+ 0,02
100	» 0 7378	» 1,0000	» 0 9994	— 0,0006	— 0,06
100	» 0,7379	» 1,0000	» 0,9995	— 0,0005	— 0,05

Questa tabella mostra che, generalmente, si ottengono dei valori un po' più bassi dei calcolati (in media - 0,12 %); peraltro le differenze restano sempre comprese nei limiti degli errori analitici.

II. *Nitrato mercuroso.*

Non essendo possibile pesare direttamente il nitrato mercuroso, sciolsi in una bevutina del mercurio purissimo, esattamente pesato, in pochi cc. di acido nitrico concentrato riscaldando dolcemente: a soluzione terminata diluii con poca acqua, indi aggiunsi un eccesso della solita soluzione di solfato acido di idrazina e di potassa al 10 % fino a reazione nettamente alcalina, agitando continuamente. In seguito all'aggiunta della soluzione idrazinica si forma un precipitato bianco di sale basico, il quale, peraltro, si riduce subito a mercurio metallico, quando si aggiunge la potassa. Dopo un sufficiente riposo

il precipitato fu raccolto, lavato ed essiccato, come ho già esposto a proposito del cloruro mercurico.

I resultati ottenuti furono i seguenti:

Mercurio pesato	Nitrato morcuroso ca'colato	Nitrato mercuroso trovato	Differenze	Diff. %
g. 0.2015	g. 0,2640	g. 0,2634	— 0,0006	— 0,22
» 0,3001	» 0,3932	» 0,3934	+ 0,0002	+ 0,05
» 0,3163	» 0,4144	» 0,4150	+ 0,0006	+ 0,14
» 0,4903	» 0,6423	» 0 6421	— 0,0002	— 0,03
» 0,5575	» 0,7303	» 0,7295	— 0.0009	— 0,12
» 0,7258	» 0,9509	» 0,9513	+ 0,0004	+ 0,04

Errore medio: – 0,10 %.

III. *Ioduro mercurico-potassico.*

Ad un volume esattamente misurato di soluzione di cloruro mercurico al 10 ‰ (1 cc. contiene perciò g. 0,01 di cloruro mercurico) aggiunsi, agitando continuamente, tanta soluzione di joduro potassico al 10 % quanta bastò per disciogliere completamente il precipitato di joduro mercurico formatosi. Alla soluzione perfettamente limpida cosi ottenuta aggiunsi il solfato di idrazina e poscia la potassa al 10 %. Per il resto operai come per il cloruro mercurico. Dalla quantità di cloruro mercurico dalla quale partii potei calcolare facilmente l'joduro mercurico-potassico presente nella soluzione analizzata.

I resultati ottenuti furono i seguenti:

$HgCl_2$	$HgI_2 . 2KI$ colcolato	Mercurio ottenuto	$HgI_2 . 2KI$ trovato	Differenze	Diff. %
g. 0,2500	g. 0,7254	g. 0,1842	g. 0,7241	— 0,0013	— 0,17
» 0,2500	» 0,7254	» 0,1842	» 0 7241	— 0,0013	— 0,17
» 0,3000	» 0 8703	» 0,2210	» 0,8687	— 0,0016	— 0,18
» 0,3000	» 0 8703	» 0,2212	» 0,8695	— 0,0008	— 0,09
» 0,3500	» 1,0157	» 0,2583	» 1,0153	— 0,0004	— 0,04

Errore medio: —0,13 %.

IV. *Cianuro mercurico.*

Il cianuro mercurico, essendo pochissimo dissociato in soluzione acquosa, non reagisce a freddo col solfato di idrazina in presenza di potassa e quindi la riduzione non avviene, reagisce incompletamente all'ebollizione talchè la precipitazione del mercurio è sempre parziale.

In questo caso, cioè quando il mercurio si trova in soluzione sotto forma di cianuro, conviene decomporlo in un altro composto di mercurio facilmente riducibile, p. es. in cloruro mercurico. A tal uopo operai nel modo seguente. Preparai una soluzione di cianuro mercurico purissimo al 10 ‰; ad un certo volume esattamente misurato di essa aggiunsi pochi cc. di acido cloridrico concentrato e riscaldai a lieve calore, sotto una cappa fornita di buon tiraggio, finchè non sentii più odore di acido cianidrico, neppure tornando a riscaldare dopo nuova aggiunta di acido cloridrico concentrato. In tal guisa il cianuro si trasforma quantitativamente in cloruro mercurico. Poscia diluii con acqua ed aggiunsi a freddo solfato d'idrazina e potassa come per il cloruro mercurico. Ottenni i seguenti resultati:

cc. di Soluzione	Mercurio ottenuto	Cianuro mercurico calcolato	Cianuro mercurico trovato	Differenze	Diff %
25	g. 0,1985	g. 0,2500	g. 0,2502	+ 0,0002	+ 0,08
25	» 0,1982	» 0,2500	» 0,2498	— 0,0002	— 0,08
40	» 0,3169	» 0,4000	» 0,3994	— 0,0006	— 0,15
40	» 0,3178	» 0,4000	» 0,4005	+ 0,0005	+ 0,12
50	» 0,3960	» 0,5000	» 0,4991	— 0,0009	— 0,18
50	» 0,3964	» 0,5000	» 0,4996	— 0,0004	— 0,08
70	» 0,5559	» 0,7000	» 0,7006	+ 0,0006	+ 0,08
70	» 0,5547	» 0,7000	» 0,6991	— 0,0009	— 0,12

Errore medio: — 0,10 %.

Da quanto è stato precedentemente esposto se ne possono trarre le seguenti conclusioni:

1. che il metodo è esatto, poichè l'errore medio che con esso si commette è di 0,10 — 0,13 % in meno, pur impiegando piccole quantità di sale mercurico (circa g. 0,25 — 0,30); mentre col metodo

Purgotti-Rimini si commette lo stesso errore impiegandone almeno 1 gr., onde ne consegue che mentre il metodo dei citati AA. non è applicabile che in casi particolari il mio lo è sempre;

2. che è generale, potendosi applicare a tutti i composti di mercurio;

3. che la presenza di notevoli quantità di acidi liberi nel liquido da analizzare niente gli toglie in esattezza;

4. che la concentrazione della soluzione mercurica non esercita nessuna influenza;

5. che è abbastanza semplice e sbrigativo.

Mi riservo di applicare questo metodo alla determinazione del mercurio nei composti organo-metallici.

Genova — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Lo spettro a righe dell'azoto in tubo di Geissler.

Nota di C. PORLEZZA

Come è noto, l'azoto fornisce diversi spettri, i quali sono stati oggetto di numerosi studi. Però, mentre lo spettro a bande è stato studiato in modo quasi completo sia sperimentalmente che teoricamente, poco è stato fatto in rapporto allo spettro a righe. Una qualche connessione con questo presenterebbe lo spettro dell'aria, studiato da diversi autori ed anche, specie in alcune parti, con sufficiente esattezza; naturalmente, però, tale studio è stato fatto facendo scoccare scintille nell'aria alla pressione ordinaria, ed inoltre non è ancora ben definita l'origine delle linee che si presentano in tale spettro.

Delle esperienze eseguite sull'azoto puro, dal punto di vista spettroscopico, poche hanno fornito risultati di una certa esattezza; questo vale principalmente per lo spettro a righe dell'azoto in tubo di Geissler, spettro che, osservato inizialmente da Plücker e Hittorf [1], non fu poi studiato che superficialmente dagli osservatori posteriori. In conclusione, per ciò che concerne l'azoto, non ab-

[1] Per la bibliografia mi riferisco al Kayser-Handb. der Spectros. Vol. V, pag. 800.

biamo che le misure di Neovius, Thalén, Huggius, Hagenbach e Konen, ed Exner e Haschek, tutte eseguite sullo spettro dell'azoto a pressione ordinaria, e solo in parte sufficientemente esatte.

Ho ritenuto quindi interessante colmare la lacuna esistente, studiando lo spettro in tubo di Geissler, sia perchè il comportamento dello spettro di un elemento a diverse pressioni può portare un notevole contributo alla conoscenza della struttura dello spettro stesso, sia anche perchè, come ho detto sopra, solo per limitate regioni dello spettro a righe dell' azoto esistono misure sufficientemente esatte.

Per le esperienze sono partito da azoto il più possibile puro; l'ho preparato impiegando il metodo di von Kuorre [1], che consiste nel riscaldare una soluzione di 1 p. $NaNO_2$, 1-2 p. $(NH_4)_2SO_4$ e 1 p. K_2CrO_4; l'azoto che si sviluppava veniva poi fatto gorgogliare attraverso soluzione di acido cromico e infine, per maggiore sicurezza, lo facevo passare su rame ridotto rovente.

Poichè ho osservato che quanto maggiore è la pressione tanto più facilmente compare lo spettro a righe dell'azoto (a parità d'intensità di scarica), ho usato dei Geissler di piccole dimensioni acciocchè non fosse molto grande la distanza fra gli elettrodi e bastasse quindi un condensatore di media grandezza per ottenere un brillante spettro a righe: ad essi Geissler connettevo naturalmente un palloncino di vetro per impedirne il troppo facile esaurimento; i tubi usati erano muniti di finestra di quarzo per l'osservazione dell'estremo ultravioletto. In media, i tubi vennero chiusi ad una pressione di 100 mm. circa.

Il presente studio fu eseguito con uno spettrografo a reticolo già altra volta descritto [2]; e le lastre fotografiche impiegate sono della ditta Wratten e Wainwright, con le quali si può giungere sino a 7000 Å; il campo dello spettro fotografato va da 6700 a 2400 Å.

Le misure sono riferite alle linee dell'elio (che ho fotografato per confronto su alcune delle lastre) e per queste ho assunto i valori dati da Eversheim [3], che alla lor volta sono riportati al nuovo

[1] Gmelin-Kraut-Handb.. der anorg. Ch., Vol. 1. parte I, pag. 171.
[2] Rendiconti Acc. Lincei, vol. XX, pag. 819 (1911).
[3] Kayser-Handbuch der Speektrosk., Vol. V, pag. 520.

valore internazionale della linea rossa del cadmio. Le misure stesse sono state eseguite con un comparatore della casa Fuess che dà $^1/_{1000}$ di mm., e l'errore massimo che con esso si può commettere si mantiene d'ordinario al disotto di 0,05 Å; in questo caso può darsi però che per alcune linee tale limite venga leggermente superato, giacchè nessuna, o quasi, delle righe dell'azoto da me misurate si presenta a contorni ben marcati. Questo fatto risulta specialmente evidente dal confronto che ho potuto fare colle linee dell'elio (ottenute, come ho detto, su alcune lastre insieme a quelle dell'azoto), le quali invece si presentano ben marcate e nettissime.

Nella tabella che segue riporto: nelle prime colonne i dati ottenuti dai precedenti osservatori e nell'ultima i miei, tutti espressi in unità Ångstrom (1).

(1) A scanso di equivoci, faccio osservare che parecchie delle linee dell'azoto riportate nella tabella compaiono nello spettro dell'aria alla pressione atmosferica studiato da vari autori: di alcune righe è stata anche misurata la lunghezza d'onda con sufficiente esattezza: io però mi limito a riportare le misure eseguite da altri e da me sullo spettro dell'azoto puro, rimandando, per il confronto con lo spettro dell'aria, al citato volume del Kayser, pag. 38.

Azoto alla pressione atmosferica								Azoto in tubo di Geissler			*Osservazioni*
Huggins	Thalén		Hagenbach e Konen	Exner e Haschek		Neovius (1)		Plücker	Porlezza		
λ	λ	i	λ	λ	i	λ	i	λ	λ	i	
6602	6602.0	6						6602	6610.06	4	
6482	6479.5	6						6480	6481.34	5	
								6376	6378.79	2	
								6358	6356.73	0	
								6341	6340.84	0	
								6288	6283.29	0	
			6249					6249	6242.31	0	
			6245								
								6165	6173.47	1	
6171								6152	6167.90	1	
5950	5949.0	4							5952.20	3	
5942	5941.5	10	5943						5941.49	5	
5930	5932.0	10	5933						5931.50	4	
5925	5929.5	4	5930						5927.57	3	
5768	5767.0	4				5768.5	4		5767.51	2	
5746	5745.0	4				5747.5	4		5747.21	3	
5726						5731.5	1		5730.46	1	
5709	5711.0	6	5711			5712.3	7		5710.70	4	
5686	5685.5	6	5686			5683.6	6		5686.14	4	
5680	5678.0	10	5679			5679.8	10		5679.52	6	
5675	5674.5	6				5676.0	6		5676.01	4	
			5672 ?								
5668	5666.0	10				5667.1	9		5666.54	5	
						5566.0	1				
5550	5549.0	4				5551.0	4		5551.90	2	
5541	5541.0	6				5543.0	4		5543.37	3	
						5540.0	1				
5534	5534.0	10				5535.2	7		5535.27	4	
5528	5530.0	6				5530.4	4		5530.23	3	
5524						5526.4	1		5526.24	2	
5495	5495.0	8				5496.6	7		5495.87	4	
5479	5479.0	6				5479.8	6		5480.38	2	
									5478.41	1	
5462	5461.5	4				5462.8	6		5462.82	1	
5453	5453.0	4				5453.8	6		5454.28	1	
									5452.20	1	
						5432.3	1				
						5411.1	1				

(1) È bene osservare che, a proposito delle misure di Neovius, il Kayser rileva (loc. cit., pag. 893) che nelle linee da lui date appariscono trovarsi molte righe dell'argo[illegible]. Inoltre, parecchie linee possono appartenere anche all'ossigeno.

Azoto alla pressione atmosferica								Azoto in tubo di Geissler			*Osservazioni*
Huggins	Thalén		Hagenbach e Konen	Exner e Haschek		Neovius		Plücker	Porlezza		
λ	λ	*i*	λ	λ	*i*	λ	*i*	λ	λ	*i*	
						5409.5	1				
						5401.0	1				
						5393.5	1				
						5379.0	1				
						5373.0	1				
						5367.8	1				
						5356.9	1				
5350	5351.0	2				5351.7	1		5351.34	1	
5338	5339.5	2				5339.7	1		5340.55	0	
									5338.81	0	
						5329.1	1				
5319	5320.0	2				5320.6	1		5320.54	0	
						5314.5	1				
						5311.9	1				
						5281.8	1				
						5250.7	1				
						5200.9	1				
	5189.5	4				5190.9	1				
	5184.5	2				5185.0	1		5185.04	0	
									5182.86	0	
5179	5178.0	4				5180.0	6		5179.58	3	
5176						5176.7	1		5176.02	2	
5172	5172.0	2				5172.5	1		5173.34	1	
									5171.64	0	
									5168.08	0	
5071						5074.0	2		5073.74	1	
						5063.0	1				
5045	5045.0	10				5045.7	8		5045.07	4	
5024	5025.0	8				5025.8	4		5025.69	3	
						5023.3	4		5023.07	1	
5016	5016.0	6				5016.5	4		5115.65	3	
									5011.80	2	
5010	5010.0	6				5011.0	6		5010.65	4	
5007	5006.5	4				5007.8	6		5007.42	4	
5003	5005.0	10				5005.7	9		5005.12	6	
4999	5002.0	10				5002.7	9		5001.34	7	
4993	4993.5	6				4994.9	7		4994.34	4	
						4991.2	1		4991.22	1	
4986	4987.0	6				4987.6	5		4987.22	3	
						4965.3	1				
	4941.0	4				4942.7	3				
4931						4935.1	3				
	4924.0	4									
						4918.0	1				

Azoto alla pressione atmosferica								Azoto in tubo di Geissler			Osservazioni
Huggins	Thalén		Hagenbach e Konen	Exner e Haschek		Neovius		Plücker	Porlezza		
λ	λ	*i*	λ	λ	*i*	λ	*i*	λ	λ	*i*	
						4915,0	1				
						4912,5	1				
4895	4895,5	4				4896,5	4		4895,17	3	
4880						4879,7	3				
4866						4867,0	1		4867,29	0	
4858						4861,4	1		4860,46	1	
4849						4848,0	3				
						4810,8	4		4810,30	3	
						4806,2	4				
4804	4803,0	10		4803,4	1	4803,6	8		4803,53	6	
						4794,2	4		4793,85	3	
4788	4788,0	10		4788 25	1	4788 5	7		4788,31	6	
4781	4779,0	10		4779,85	1	4780,1	6		4779,90	5	
						4774,6	4		4774,83	3	
						4768 2	1				
						4765,1	3				
						4736,1	4				
						4726,8	4				
						4721 9	1		4721,67	1	
				4718,45	1	4718,5	4		4717,85	3	
						4712,5	1		4712,17	1	
						4709,7	2		4709,77	2	
	4706,5	8		4705,20	1	4705 0	2		4704,64	1	
	4698,0	8				4698,0	1				
						4695,8	3				
						4679,5	1				
	4675,0	4		4675,0	1	4674,8	5		4674,89	4	
						4670 9	4		4671,13	1	
						4668 1	4		4667,25	3	
	4661,5	4				4658,1	1				
				4654,78	1	4654,8	4		4654,48	4	
						4651,0	5				
	4649,0	8		4649,26	5						
4640	4642,0	10		4643,27	5	4643,4	9		4643,35	8	
	4640,0	6		4640,70	1	4640,5	1		4640,57	4	
				4634,20	1	4634,0	4		4634,07	4	
4629	4630,5	10		4630,73	15	4630,9	10		4630,58	9	
4621	4621,0	8		4621,57	4	4622,0	9		4621,46	6	
4613	4613,0	8		4614,05	3	4614,2	8		4613,88	6	
						4609,6	3				
4608	4606,5	8		4607,34	4	4607,2	8		4607,16	7	
4600	4601,0	8		4601,67	5	4601,3	9		4601,54	7	

Azoto alla pressione atmosferica								Azoto in tubo di Geissler			Osservazioni
Huggins	Thalén		Hagenbach e Konen	Exner e Haschek		Neovius		Plücker	Porlezza		
λ	λ	*i*	λ	λ	*i*	λ	*i*	λ	λ	*i*	
						4590,0	1				
						4579,2	3				
									4572,29	0	
						4565,0	4		4564,71	2	
4553				4552,65	1	4552,6	4		4552,26	4	larga e sfum.
						4545,1	4		4545,99	1	
						4535,1	1		4534,77	1	
4533				4530,08	2	4530,3	7		4529,74	7	id.
						4523,0	1		4523,51	2	
						4518,0	1		4518,32	1	
				4514,95	1	4514,8	4		4514,83	2	
						4511,6	1		4510,78	2	
4506				4507,78	2	4507,7	7		4507,68	4	
4496											
4490						4488,0	2		4488,25	2	
						4482,1	1				
4477				4477,95	1	4478,0	5		4477,77	3	
						4475,0	1		4474,44	0	
						4466,0	1				
				4460,25	1	4460 0	4		4459,98	2	
4448	4446,5	10		4447,23	20	4447,2	10		4447,03	10	
				4434,4	1	4434,4	4				
	4432,0	6		4432,62	2	4432,0	4		4432,53	4	
4430				4430,30	1	4430,4	4				
				4426,08	2	4426,1	6				
4398				4401,33	1	4401,3	4		4402,20	3	id.
				4392,5	1	4392,4	1		4393,01	0	
						4385,8	1		4385,35	0	
				4379,75	1	4379,7	4		4378,62	0	
						4375,2	1		4374,40	0	
				4371,7	1	4371,4	4				
				4361,80	1	4362,1	1				
						4356,7	1		4356,62	0	
4347	4347,5	10		4348,12	2	4347,9	8				
						4342,0	1		4342,18	0	sfumata.
	4333,0	6		4332,10	1	4331,1	1				
						4282 5	1				
									4277,06	0	
				4276,0	1	4274 9	1				
				4266,45	1	4266,7	2		4268,31	1	
									4264,31	0	
						4254,2	4				
						4251,0	1				

Azoto alla pressione atmosferica								Azoto in tubo di Geissler			
Huggins	Thalén		Hagenbach e Konen	Exner e Hascheck		Neovius		Plücker	Porlezza		*Osservazi*
λ	λ	*i*	λ	λ	*i*	λ	*i*	λ	λ	*i*	
				4241,94	5	4242,0	7		4241,71	8	larga e s
4238				4236,93	5	4237,0	7		4236,24	8	id.
	4230,0	8		4228,56	3	4228,5	7		4228,52	7	
						4224,9	1				
				4223,35	1	4223,2	5		4222,29	1	
						4219,2	1		4219,39	0	
						4215,6	4		4216,44	1	
				4211,5	1	4211,4	1				
4206				4206,80	2	4207,0	4		4206,42	6	id.
				4199,2	1	4199,3	5		4199,31	4	
				4196,20	1	4196,4	4		4195,97	3	id.
						4193,2	1				
				4179,80	1	4180,3	4		4179,82	5	id.
				4176,16	3	4176,7	7		4175,93	6	id.
4170						4172,0	4		4170,79	5	id.
						4167,2	2		4166,54	1	
						4158,4	1				
				4152,21	1	4152,0	5		4151,54	2	
4142	4149,0	2		4146,03	4	4145,8	8		4145,47	5	
						4142,8	1				
						4140,7	1		4139,18	0	
						4137,8	1				
4130	4137,0	4		4133,85	2	4134,2	7		4133,32	4	
	4123,0	6				4124,0	6		4123,91	3	
						4118,0	1				
				4116,65	1	4116,8	1				
						4109,4	4		4109,58	2	id.
4101				4103,46	3	4103,4	5		4103,12	4	
4094				4097,43	3	4097,4	8		4097,04	5	
				4081,70	1	4081,7	1		4182,00	3	
				4063,70	1	4063,8	1				
				4056,5	1	4056,8	1		4057,21	3	id.
4038	4040,0	4		4041,48	5	4041,4	8		4041,37	6	id.
				4035,07	4	4035,2	7		4034,53	5	id.
				4025,77	3	4025,9	3		4025,42	5	
						4014,3	3				
4000	3995,0	4		3995,26	50	3995,2	10		3995,11	10	
						3968,6	1				
				3956,04	6	3956,1	8		3955,77	6	
				3940,20	3	3940,0	4		3940,06	5	id.
						3934,9	1		3934,32	1	

Azoto alla pressione atmosferica								Azoto in tubo di Geissler			
Huggins	Thalén		Hagenbach e Konen	Exner e Hascheck		Neovius		Plücker	Porlezza		*Osservazioni*
λ	λ	i	λ	λ	i	λ	i	λ	λ	i	
						3928,2	2				
				3919,24	10	3919,2	9		3918,83	7	
				3909.29	1	3909,2	1				
				3893,43	1	3893,4	1		3893,42	1	
									3870,96	2	
				3861,83	1	3861,7	4		3861,11	2	
				3857,2	1	3857,2	5		3856,51	4	larga e sfum.
				3850,65	1	3850,6	4		3850,10	1	
						3849,0	1		3850,10	1	
						3848,0	1		3848,51	3	
				3845,27	1	3845,4	4				
				3843,12	1	3843,0	4		3842,76	3	
				3839,30	3	3839,8	3		3839,09	5	id.
				3830 82	2	3831,0	1		3830,22	3	
						3809,9	1				
						3782,3	1				
				3771,09	1	3770.9	1				
				3758,41	1	3758,5	1				
				3744,4	1	3744,4	1				
				3729.41	1	3729,4	4		3729,20	1	
									3670,68	1	
									3615,48	0	
									3609,62	1	id.
				3594,60	1				3593,32	2	
				3589,2	1						
				3560,43	1						
				3545,23	1						
									3498,39	1	
				3471,08	1						
				3437,43	3				3437,00	7	
									3407.92	2	
				3374.2	1						
				3367.43	1						
				3366,0	1				3353,66	1	
				3331,89	2				3331,58	4	id.
				3329,55	2				3329,22	5	id.
									3324,77	1	
									3320,23	1	
									3317,67	1	
									3134,14	1	

In appendice a questa tabella debbo osservare che, benchè i Geissler fossero muniti di finestra di quarzo e il campo fotografato giungesse fino a 2400 Å circa, non ho ottenuto alcuna riga di lunghezza d'onda inferiore a 3100. Debbo aggiungere che nella parte ultravioletta dello spettro era presente qualche banda, e precisamente:

3803.87 ; 3754.20 ; 3575.88 ; 3535.63 ; 3370.35 ; 3157.86

che fanno parte del secondo gruppo positivo dello spettro a bande dell'azoto [1].

Concludendo, da quanto precede scaturiscono principalmente i seguenti risultati:

1. viene mostrata la costituzione dello spettro a righe dell'azoto in tubo di Geissler;

2. vengono misurate con l'esattezza richiesta le lunghezze di onda delle righe componenti detto spettro, in gran parte prima conosciute solo con larga approssimazione.

Pisa — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Combinazioni basiche mercuri-ramiche

Nota di B. FINZI.

La tendenza dell'ossido giallo di mercurio a formare sali basici quando si trova in presenza di sali mercurici, tanto da essere direttamente impiegato, si può dire, nella maggior parte delle preparazioni degli ossicloruri e degli ossibromuri mercurici, e il risultato favorevole già da me ottenuto nella preparazione di alcune combinazioni basiche argento-mercuriche [2], mi hanno indotto ad estendere le mie indagini per la ricerca di altre combinazioni basiche del mercurio con metalli diversi.

Naturalmente ho pensato di rivolgere le prime ricerche ai metalli appartenenti al gruppo dell'argento nel sistema periodico e più particolarmente ai sali di rame, poichè è già nota l'azione che i sali

[1] Kayser-Handb. der Spectrosc., Vol. V, pag. 832.
[2] Gazz. chim. ital., Anno XLI, parte II.

alogenici dei metalli alcalini hanno, in soluzioni diluite, sull'ossido giallo di mercuro: l'argomento fu trattato da W. Bersch [1]. Ed ho trovato che alcuni sali di rame, come il nitrato, il cloruro e il solfato doppio ramico-potassico, danno con l'ossido mercurico delle combinazioni complesse simili a quelle che danno i sali di argento.

Qualche ricerca ho fatto anche con sali di metalli di altri gruppi, come Fe, Cr, Al, Zn, Mn, Ni, Co, ma per questi, salvo che per il cromo, che ha manifestato uno speciale comportamento sul quale desidero di ritornare nelle mie ricerche, posso quasi già affermare che essi non danno combinazioni basiche simili a quelle che ho ottenute con i sali d'argento e con i sali di rame.

Il sale di rame dal quale, dopo opportuno trattamento con ossido mercurico, ho potuto ottenere il miglior prodotto fu il nitrato. Mi sono servita di una soluzione molto concentrata, quasi satura, del sale ramico e, dopo averla portata all'ebollizione, ho aggiunto a poco a poco, agitando, l'ossido mercurico fin che se ne scioglieva, anzi in lieve eccesso. Il liquido filtrato a caldo e lasciato a sè, deposita lentamente dei ciuffetti di minuti cristalli di color azzurro. La quantità di prodotto che si separa non è abbondante, benchè lo sia assai di più di quelle che si ottengono con i sali d'argento; anche in questa preparazione ho perciò ripetuto successivamente diverse volte lo stesso trattamento dell'ossido mercurico sul liquido filtrato dopo aver separati i cristalli che ad ogni trattamento si depositano.

Qui devo anzi notare che il sale ramico impiegato era un po' acido e che, dopo il primo trattamento con HgO, ebbi il dubbio che la combinazione formatasi potesse essere una combinazione proveniente dal nitrato ramico col nitrato mercurico indubbiamente formatosi per azione dell'acido nitrico libero sulle prime porzioni dell'ossido.

Però, visto che la solubilità dell'ossido continua, si può dire, indefinitamente nello stesso liquido dal quale volta a volta si è separato il prodotto cristallino, e visto che un tale prodotto non differisce affatto dal primo a quello dei successivi trattamenti, così mi pare si deva ammettere che la formazione del medesimo non provenga altro che dal sale di rame e dall'ossido giallo di mercurio.

Il prodotto cristallino ottenuto è in ciuffetti di aghi di color azzurro-chiaro; ai saggi qualitativi mostra contenere Hg, Cu, HNO_3:

[1] Zeitschr. für physik. Chem., VIII, 1891, pag. 382.

contiene anche acqua di cristallizzazione che perde lentamente a 100° perdendo la forma cristallina e assumendo una colorazione verde intensa. Lasciato in essiccatore non subisce alcuna alterazione. È insolubile nell'acqua, per azione della quale si decompone rapidamente anche a freddo con separazione di HgO; è solubile negli acidi cloridrico, nitrico, solforico e tali soluzioni rispondono alle reazioni dei sali ramici e dei sali mercuriei. Trattato con potassa caustica il prodotto resta cristallino e passa al color verde senza precipitazione dell'idrato ramico, nè dell'ossido giallo di mercurio; con ammoniaca si decompone completamente formando un liquido di color azzurro intenso per la formazione del sale cuproammonico e lasciando una polvere biancastra di nitrato di mercurioammonio.

Ho sottoposto all'analisi il prodotto purificato dall'alcool e conservato in essiccatore.

Ho praticata la separazione del mercurio dal rame [1] precipitando il mercurio come cloruro mercuroso mediante l'acido fosforoso.

La sostanza sciolta in acido cloridrico diluito venne addizionata di un eccesso di soluzione concentrata di H_3PhO_3, con che il cloruro mercurico viene ridotto a calomelano. Dopo 12 ore di riposo in luogo di conveniente temperatura ho raccolto il precipitato su filtro essiccato a 100° e pesato; dopo ripetuti lavamenti con acqua calda il precipitato fu essiccato e pesato. Alla percentuale di mercurio ottenuta ho poi aggiunto 0,4 che è la differenza in meno che si ottiene nella determinazione del Hg con questo metodo.

Il rame venne determinato nelle acque madri di filtrazione e di lavaggio per via elettrolitica.

Invece della determinazione quantitativa dell'acido nitrico ho preferito di fare la determinazione dell'azoto per mezzo della combustione.

L'acqua fu determinata ponendo il composto in istufa a 100-105°, e avendo cura che la temperatura non oltrepassasse i 105°, poichè già a tale temperatura il composto subisce delle alterazioni, svolge acido nitrico e si riduce a sale mercuroso.

Questi furono i risultati:

(1) H. Classen-Handbuch d. Analyt. Chem., II Theil, p. 206 (1891).

I. gr. 0,3255 di sostanza diedero gr. 0,1639 di HgCl e gr. 0,0463 di Cu.

II. gr. 0,5101 di sostanza diedero gr. 0,2575 di HgCl e gr. 0,0718 di Cu.

III. gr. 0,6622 di sostanza diedero cc. 34 di N (a 21° e 756,2 mm.).

IV. gr. 0,5670 di sostanza diedero cc. 28,7 di N (a 18° e 756,2 mm.).

V. gr. 1,0900 di sostanza diminuirono di gr. 0,1225 di H_2O.

I risultati ottenuti si avvicinano alla formula:

$$Cu(NO_3)_2HgO + 3H_2O$$

	Calcolato %	Trovato %				
		I	II	III	IV	V
Hg	43,76	43,17	43,27	—	—	—
Cu	13,78	14,22	13,97	—	—	—
N	6,10	—	—	5,81	5,81	—
H_2O	11,81	—	—	—	—	11,24

La percentuale ottenuta per il mercurio in dette analisi è un po' inferiore, mentre quella del rame è un po' superiore al calcolato. Fui perciò indotta a ripetere la determinazione del rame e del mercurio anche per altra via.

Per il mercurio ho approfittato della completa decomposizione che subisce il composto per opera dell'acqua ed ho pesato l'ossido mercurico che si separa mentre tutto il rame resta sciolto.

Per una nuova determinazione del rame invece ho sciolto il composto in acido cloridrico, ho precipitato tutto il mercurio come cloruro di mercurioammonio per mezzo dell'ammoniaca, e nel liquido cuproammoniacale, acidificato con HNO_3, ho determinato il rame per via elettrolitica.

Ho ottenuto questi risultati:

I. gr. 0,3405 di sostanza diedero gr. 0,1604 di HgO.

II. gr. 0,4284 di sostanza diedero gr. 0,0590 di Cu.

		Calcolato %	Trovato %
I.	Hg	43,76	43,61
II.	Cu	13,78	13,77

Dei composti ottenuti con gli altri sali di rame, il cloruro e il solfato doppio ramico-potassico, per le difficoltà incontrate nella preparazione e nella purificazione, non posso ancora riferire con dati

numerici: all'analisi qualitativa mostrano contenere Cu, Hg, e l'acido del sale impiegato. Tali combinazioni complesse si presentano però con caratteri e comportamento diversi da quelli del composto sopra descritto.

Parma — Istituto di Chimica-Farmaceutica della R. Università.

Contributo alla conoscenza dei sali di ossonio. Composti di addizione del cineolo

Nota I di I. BELLUCCI e L. GRASSI.

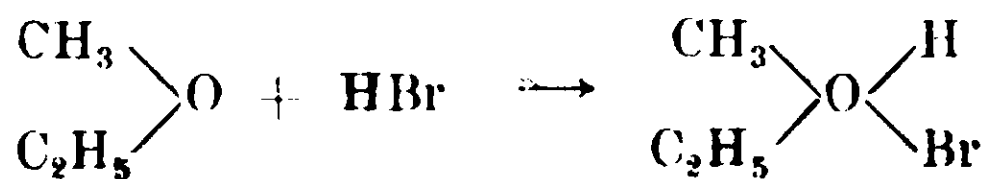
Come è ben noto due sono le teorie create fino ad oggi per spiegare la costituzione dei cosidetti sali di ossonio. La più antica, messa per la prima volta in luce nel 1889 da Collie e Tickle ([1]), ampliata e sostenuta poi vigorosamente da Baeyer e Villiger ([2]), ha per base la tetravalenza dell'ossigeno; l'altra dovuta ad A. Werner ([3]), facendo invece rientrare i sali suddetti nella grande categoria dei composti molecolari, lascia inalterata la bivalenza dell'ossigeno e prende per base il concetto delle valenze secondarie.

In questi ultimi anni il numero delle sostanze organiche ossigenate capaci di dare i cosidetti sali di ossonio, o se si vuole combinazioni molecolari, si è grandemente accresciuto.

La teoria fondata sull'ossigeno tetravalente, peccando di troppa rigidità, si è dimostrata e si dimostra ognor più insufficiente; se la costituzione di molti sali ossonici trova infatti spiegazione nella tetravalenza dell'ossigeno, un gran numero di essi sfugge a questa interpretazione. Per rimediare a tale deficenza, si è giunti ad ammettere che l'ossigeno possa divenire anche esavalente ([4]) e perfino in alcuni casi dodecavalente ([5]) creando delle formule di costituzione che raffigurano delle vere costellazioni; si è creata infine una serie di sali ossonici cosidetti *anomali*, raggruppandovi tutti quelli in cui si ha preponderanza dell'uno o dell'altro componente al di sopra di quel che consente la tetravalenza dell'ossigeno.

([1]) Journ. Chem. Soc. *75*, 710.
([2]) Berichte *34*, 2679, 3612 (1901); *35*, 1201 (1902).
([3]) Liebig's Annalen *322*, 296 (1902). Vedi anche: Werner, Neuere Anschauungen 1909, p. 202.
([4]) Mc Intosh, Journ. Am. Chem. Soc. *32*, 547.
([5]) Archibald e Mc Intosh, Journ. Chem. Soc. *85*, 927 (1904).

Malgrado le tanto numerose anomalie, molti seguitano oggidì a sostenere in linea generale la teoria basata sull'ossigeno tetravalente ed è dato di assistere anche a tentativi, rimasti finora infruttuosi, tendenti a scindere in antipodi ottici alcuni sali di ossonio, nei quali secondo la teoria stessa dovrebbe esistere un atomo di ossigeno asimmetrico, come ad esempio [1], nel caso del prodotto di addizione che dà l'etere metil-etilico con l'acido bromidrico:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> O + HBr \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> O < \!\! \begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}$$

L'ipotesi formulata dal Werner per i sali di ossonio non è che l'applicazione al campo organico di quel concetto delle valenze secondarie che ha ricevuto così fecondo successo per i composti molecolari della chimica minerale. Al contrario di quella basata sulla tetravalenza dell'ossigeno, quest'ultima teoria pecca nel caso speciale di troppa elasticità, lasciando indeterminato e variabile a piacere il numero di valenze secondarie esplicabili da un dato elemento [2].

Non è nostra intenzione fermarci qui ad una disamina critica di queste teorie: allo stato attuale delle conoscenze, il meglio che può farsi è di considerare gran parte dei cosidetti sali di ossonio come semplici composti di addizione molecolare, prescindendo da ogni loro costituzione, ritornando cioè a quanto opinavano in proposito i chimici del passato (Perkin, Dale e Schorlemmer, ecc.) prima che sorgessero le due ipotesi accennate.

Basta scorrere del resto i trattati più moderni di chimica per convincersi come le sostanze organiche con le funzioni più eterogenee, ed anche non contenenti ossigeno, sieno capaci di addizionarsi molecolarmente ai più svariati composti organici ed inorganici.

È dato così di incontrarsi con composti molto strani, quali ad esempio, per citarne qualcuno, quelli che l'acido picrico forma col benzolo [3], con la naftalina [4], col fenolo [5] e col β-naftolo [3]; quelli che il benzolo forma col β-naftolo [3], la naftalina col fenolo [6], il

(1) Mc Intosh, Journ. Am. Chem. Soc. *30*, 1104 (1908).
(2) Werner, Neuere Anschauungen 1909, p. 205.
(3) Kuriloff. Zeit. Physik. Chemie *23*, 683.
(4) Kremann. Monatshefte, 1904 e seg.
(5) Philip, Journ. Chem. Soc. *83*, 814 (1903).
(6) Yamamoto. Journ. Chem. Soc. *94*, 929 (1908).

tricloruro di antimonio col benzolo e con la naftalina [1], il toluene con gli acidi cloridrico e bromidrico liquidi [2], ecc., ecc.

Il materiale è in continuo aumento e mentre non deve nascondersi che molti composti di addizione molecolare, descritti specialmente nel passato, reclamano una revisione, perchè la loro preparazione ed il loro isolamento fanno pensare che essi sieno delle semplici miscele, è lecito d'altra parte dubitare che sieno in altri casi sfuggiti ai chimici molti composti facilmente decomponibili.

L'introduzione dell'analisi termica nel campo della chimica organica, ha offerto in questi ultimi tempi un ottimo e sicuro mezzo di indagine, oltrechè per lo studio del meccanismo di molte reazioni, per rivelare la formazione di composti molecolari [3], rendendo specialmente preziosi servigi per la ricerca di quei composti che possono formarsi ed esistere solo a temperature molto basse.

Fra le numerose ricerche già pubblicate, appaiono molto pregevoli quelle compiute recentemente da Mc Intosh [4], il quale, mettendo in giuoco una grande abilità tecnica, ha applicato l'analisi termica a miscele binarie di liquidi che solidificano a temperature molto basse, giungendo financo a — 120°.

Nè va dimenticato che pure Menschutkin ha in questi ultimi anni largamente impiegato l'analisi termica per lo studio di numerosi sistemi binari in cui entra costantemente il tricloruro (o il tribromuro) di antimonio di fronte a molte sostanze organiche non contenenti azoto, ed ha ricercato in tale occasione anche l'influenza che ha l'isomeria di posizione sulla formazione dei composti di addizione. Egli ha trovato per es. che il tricloruro di antimonio si combina in vari rapporti con le due cloronaftaline [5]:

$$2\,SbCl_3\,,\,\alpha C_{10}H_7Cl \qquad\qquad SbCl_3\,,\,\beta C_{10}H_7Cl$$

mentre il tribromuro non si combina con nessuna delle due: il tricloruro di antimonio si combina con l'orto- ed il meta- clorotoluolo mentre non si combina con il para- [6]: il tribromuro non si combina

(1) Menschutkin, Annali Chimica Fisica Russi *44*, 1079 (1912): C. B. 1910. II. 378: 1912, II, 1436.
(2) Mc Intosh, Journ. Am. Chem. Soc. *34*. 1273 (1912).
(3) Guye. Iournal de Chim. Phys. *8*, 119, 129, 183.
(4) Mc Intosh, Iourn. Am. Chem. Soc. *33*, 70 (1911); *34*, 1273 (1912).
(5) C. B. 1912, II 1436.
(6) C. B. 1912, II 1949.

con nessuno dei tre. Il tribromuro di antimonio si combina con l'orto nitrotoluolo e non con il meta- e il para-, ecc. ecc.

In questo ultimo campo di indagini è moltissimo ancora il lavoro da compiere.

Noi abbiamo per l'appunto iniziato delle ricerche con il precipuo intento di rilevare sistematicamente il comportamento di una serie di composti organici, nei quali compare largamente l'isomeria di posizione, dal punto di vista della loro attitudine a combinarsi con una determinata sostanza. A tal uopo abbiamo scelto come termine fisso una sostanza organica ossigenata per modo che le nostre ricerche potessero interessare anche in rapporto alle teorie ossoniche sù ricordate.

Fra le tante sostanze organiche ossigenate abbiamo prescelto il cineolo $C_{10}H_{18}O$, che gode di un posto eccezionale nella storia dei sali di ossonio. È noto da tempo, specialmente per opera di Wallach, che il cineolo forma facilmente dei composti cristallini di addizione con gli acidi cloridrico e bromidrico, col bromo e con lo iodio.

Sono stati descritti inoltre composti del cineolo con gli acidi fosforico ed ossalico, ma quello che più ci interessa di ricordare è che il cineolo rappresenta una delle sostanze che ha maggiore tendenza a combinarsi con quegli acidi complessi (ferro-ferri-cobalti-plato-cianidrici, ecc.) (1) dei quali Baeyer e Villiger hanno fatto largo impiego nelle loro classiche ricerche sui sali di ossonio. Questi AA. consigliano anzi di servirsi del cineolo per ottenere i detti acidi complessi allo stato libero, partendo dai relativi sali potassici.

Si presenta quindi il cineolo come una sostanza ossigenata avente grandissima attitudine a formare composti di addizione. La preferenza che abbiamo dato nelle nostre ricerche al cineolo deriva anche dal fatto che questa sostanza, oltre all'essere di comune portata, ha, per quello che già se ne conosceva, un potere solvente per moltissime sostanze, senza contare che il suo punto di congelamento (+ 1°) è favorevole per un'estesa serie di indagini termiche.

In questa prima serie di ricerche, delle quali diamo conto nella presente Nota, abbiamo studiato il comportamento del cineolo di fronte a sostanze aromatiche contenenti tutte uno o più ossidrili fenici. I sistemi finora studiati sono quelli riferibili a:

(1) Loc. cit.

Fenolo , α naftolo , β naftolo	(HO —)
o-m-p-cresoli	($HO - CH_3$)
o-m-p-nitrofenoli	($HO - NO_2$)
o-m-amidofenoli (1)	($HO - NH_2$)
o-m-p-diossifenoli	(HO — OH)
Guaiacolo	(HO — OR)
Acidi o-m-p-ossibenzoici	(HO — COOH)
Salicilati di metile, fenile, naftile	(HO — COOR)
Timolo (2)	

nei quali, come vedesi, l'ossidrile fenico trovasi o isolato, o a lato di altri gruppi di diversa natura ed influenza (CH_3 , NO_2 , NH_2 , OH , OR , COOH , COOR) e per molti di essi nelle diverse posizioni possibili.

Riguardo a tali sistemi dobbiamo osservare che Baeyer e Villiger (3) hanno descritto un composto che il cineolo forma con la resorcina: $2C_{10}H_{18}O$, $C_6H_6O_2$, ottenuto cristallizzando la resorcina stessa dal cineolo. Per togliere il cineolo aderente, tale composto venne dagli AA. seccato nel vuoto su acido solforico e paraffina: in tal modo però i cristalli sfiorirono e con una lunga dimora in essicatore tutto il cineolo si allontanò non rimanendo che una polvere costituita da resorcina pura. È facile da ciò arguire come in tal modo possano aversi risultati analitici fallaci, ai quali non si va incontro invece con l'impiego dell'analisi termica. Come vedremo più oltre, noi non abbiamo potuto confermare il composto della resorcina col cineolo descritto da Baeyer e Villiger, giacchè nel relativo diagramma si palesa e nettamente la sola esistenza del composto $C_{10}H_{18}O$, $C_6H_6O_2$.

Inoltre Henning (4) mescolando rispettivamente quantità equimolecolari di α e β naftolo con il cineolo, ha potuto isolare due composti ben cristallizzati α$C_{10}H_7OH$. $C_{10}H_{18}O$ (p. f. 73-75°) e β$C_{10}H_7OH$, $C_{10}H_{18}O$ (p. f. 50°), la cui esistenza è stata da noi confermata mediante l'analisi termica, essendosi ritrovata una rimarchevole concordanza anche nei relativi punti di fusione.

(1) Il para-amidofenolo è pochissimo miscibile nel cineolo.

(2) Il sistema cineolo-carvacrolo, da porsi a lato di quello cineolo-timolo, non fu potuto eseguire perchè le due sostanze danno a basse temperature dei miscugli vischiosi che non cristallizzano.

(3) Berichte, 35, 1209 (1902).

(4) C. B., 1899, I, 764, D. R. P. 100551.

Il cineolo impiegato nelle nostre ricerche proveniva dalla fabbrica Merck. Venne purificato per distillazione raccogliendo la porzione che bolliva costante a 172°,5 e quindi per cristallizzazione frazionata. Congelava a + 1°. Si conservava ben protetto dalla luce e dall'umidità.

Per ogni saggio delle nostre ricerche si sono adoperati 20 grammi di miscela.

Esponiamo qui sotto i risultati da noi ottenuti nello studio dei singoli sistemi binari sopra accennati, unendovi i diagrammi che graficamente li illustrano.

Cineolo-Fenolo (Fig. 1)

Cineolo °/₀	Fenolo °/₀	Temp. iniz. di solidif.
0	100	+ 42°,5
10	90	+ 37 ,5
20	80	+ 27
30	70	+ 15
40	60	— 2
45	55	— 13
50	50	— 2
62	38	+ 8
65	35	+ 7 ,5
75	25	+ 3
83	17	— 14
90	10	— 7
100	0	+ 1

Il cineolo si combina con il fenolo, molecola a molecola, dando il composto 1 cineolo : 1 fenolo, fusibile a + 8°, per cui si calcola 37,9 °/₀ di fenolo e 62,1 °/₀ di cineolo.

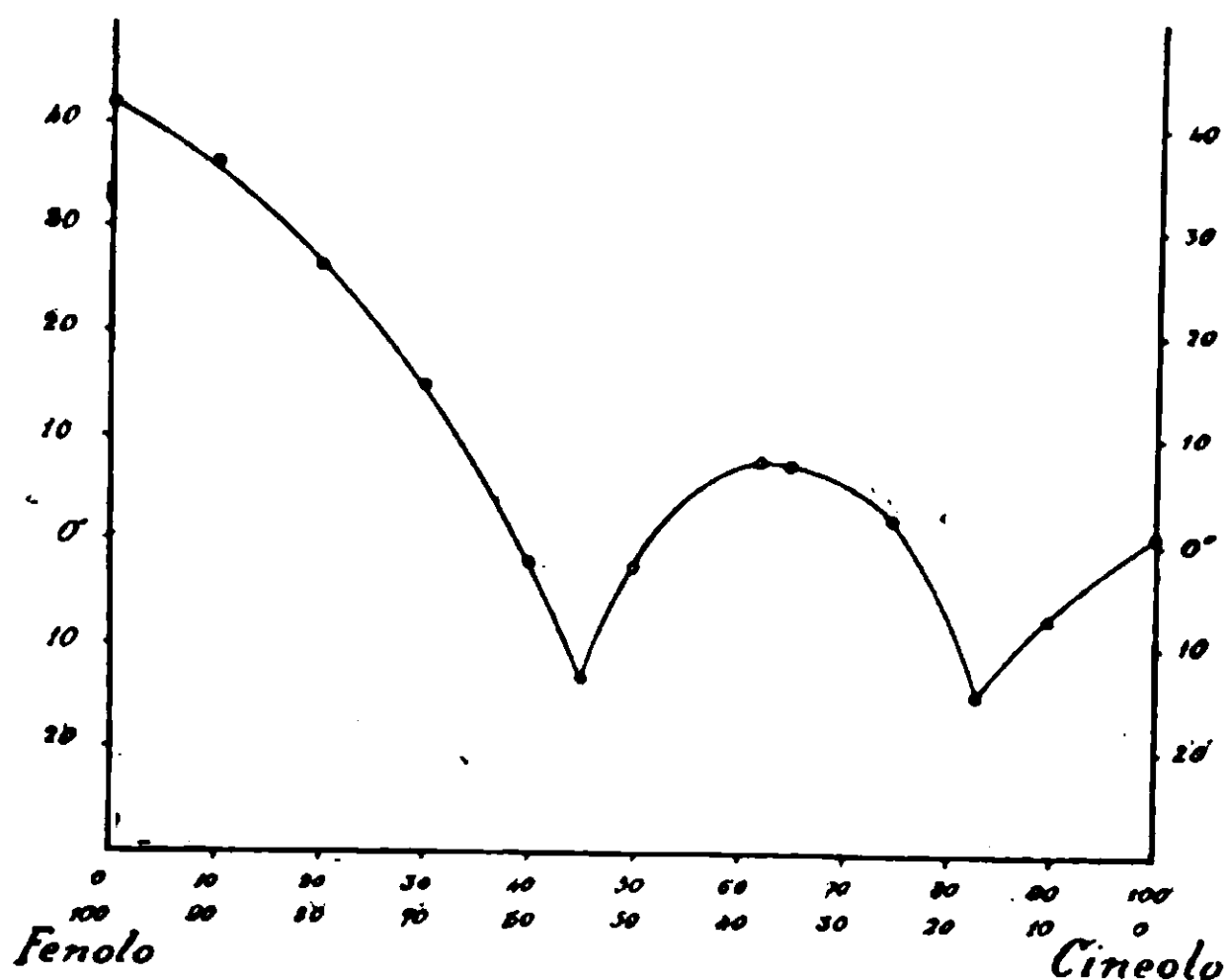



Fig. 1

Cineolo-αNaftolo (Fig. 2)

Cineolo %	αNaftolo %	Temp. iniz. di solidif.	Temp. eutett.
0	100	+ 93°,5	—
10	90	88	+ 58°
20	80	81,5	60
30	70	72	60
35	65	65	60
40	60	68	60
50	50	74	60
52	48	75	—
60	40	72	— 4
70	30	65	— 6
80	20	45	— 6
90	10	19,5	— 6
95	5	— 2	— 6
100	0	+ 1	—

Il cineolo si combina con l'αnaftolo, molecola a molecola, dando il composto 1 cineolo : 1 αnaftolo, fusibile a + 75°, per cui si calcola 48,32 % di αnaftolo e 51,68 % di cineolo.

Cineolo-βNaftolo (Fig. 2)

Cineolo %	βNaftolo %	Temp iniz. di solidif.	Temp. eutett.
0	100	+ 122°	—
10	90	114	42°,5
20	80	104	43,5
30	70	93,5	43,5
40	60	74,5	43,5
45	55	58,5	—
50	50	47	43,5
52	48	48	—
60	40	44	— 2,5
70	30	37	— 3,5
80	20	24	— 3,5
85	15	13,5	—
90	10	— 1,5	— 3,5
95	5	— 2	— 3,5
100	0	+ 1	—

Il cineolo si combina con il βnaftolo, molecola a molecola, dando il composto 1 cineolo : 1 βnaftolo, fusibile a + 48°, per cui si calcola 48,32 % di β.naftolo e 51,68 % di cineolo.

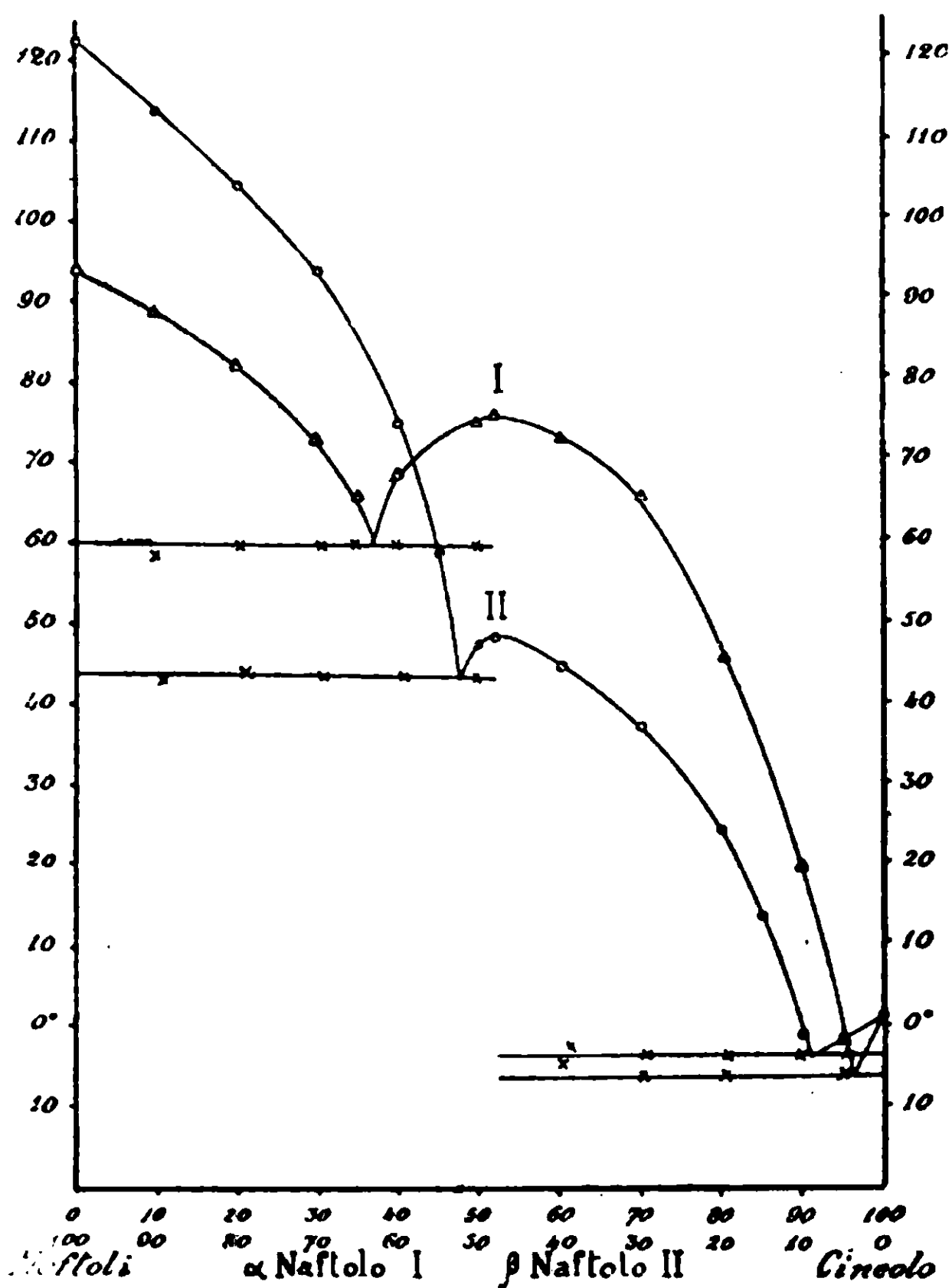



Fig. 2

Cineolo-o.Cresolo (Fig. 3)

Cineolo %	o.Cresolo %	Temp. iniz. di solidif.
0	100	+ 30°
10	90	+ 20
20	80	+ 10
25	75	+ 10
30	70	+ 22
40	60	+ 40
50	50	+ 48
60	40	+ 50
70	30	+ 46
80	20	+ 35
90	10	+ 10
92,5	7,5	+ 3
95	5	— 3
97,5	2,5	— 1,5
100	0	+ 1

Il cineolo si combina con l'o.cresolo, molecola a molecola, dando il composto 1 cineolo: 1 o.cresolo, fusibile a + 50°, per cui si cal-

Cineolo-m.Cresolo (Fig. 3)

Cineolo %	m.Cresolo %	Temp. iniz. di solidif.
0	100	+ 4°
10	90	— 1
20	80	— 6
30	70	— 12
35	65	— 17
40	60	— 14
50	50	— 6
60	40	— 5
70	30	— 12
75	25	— 16
80	20	— 13
90	10	— 6
100	0	+ 1

Il cineolo si combina con il m.cresolo, molecola a molecola, dando il composto 1 cineolo: 1 m.cresolo, fusibile a -5°, per cui si calcola 41,22 % di m.cresolo e 58,78 % di cineolo.

Cineolo-p.Cresolo (Fig. 3)

Cineolo %	p.Cresolo %	Temp. iniz. di solidif.
0	100	+ 36°
10	90	+ 30
20	80	+ 17
30	70	— 2
35	65	— 14
40	60	— 13
50	50	— 1
60	40	+ 1,5
65	35	0
70	30	— 1,5
75	25	— 5,5
80	20	— 11
90	10	— 4
100	0	+ 1

Il cineolo si combina con il p.cresolo, molecola a molecola, dando il composto 1 cineolo: 1 p.cresolo, fusibile a + 1°,5, per cui si calcola 41,22 % di p.cresolo e 58,78 % di cineolo.

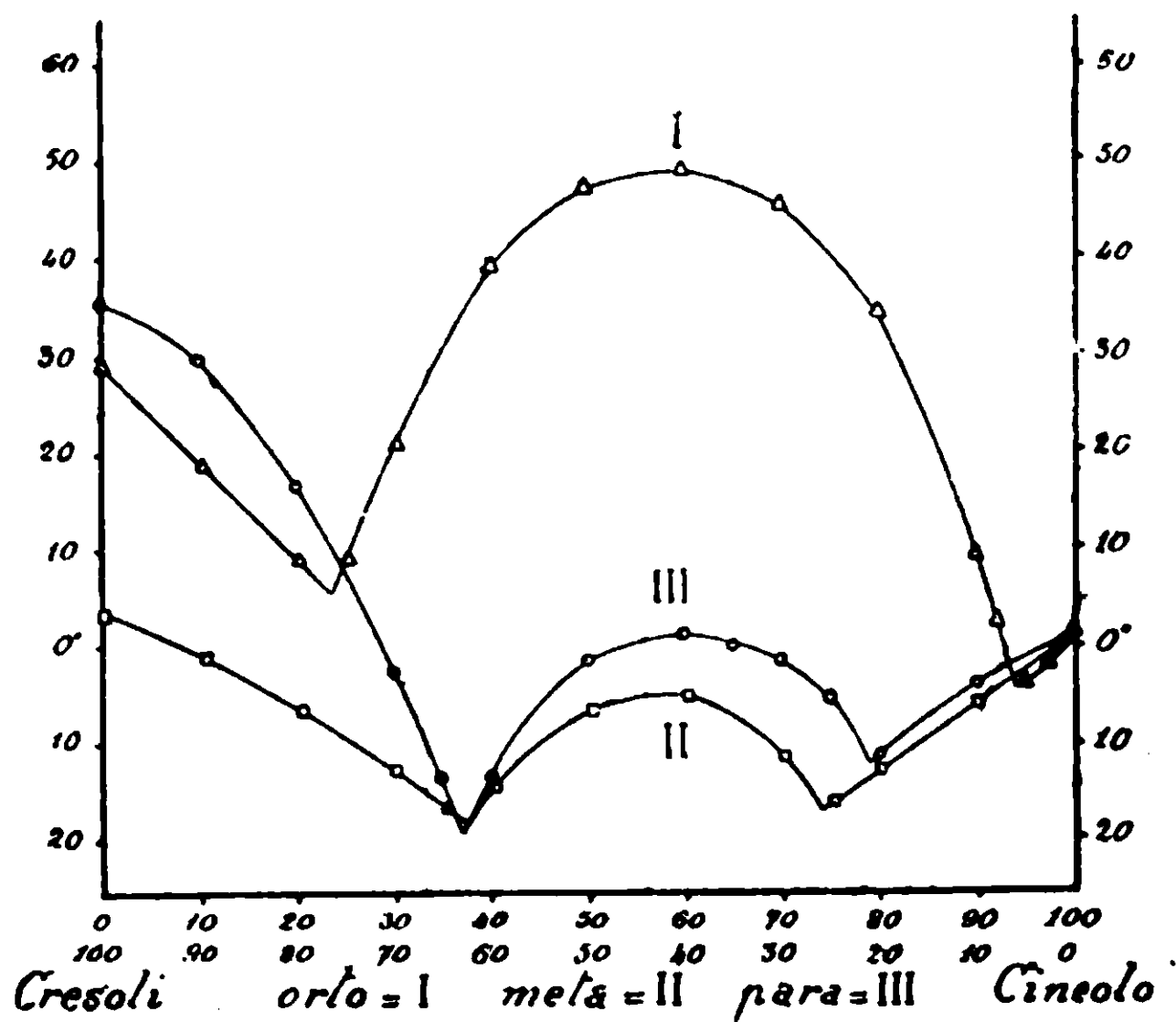



Fig. 3

Cineolo-o.nitrofenolo (Fig. 4)

Cineolo °/₀	o.nitrofenolo °/₀	Temp. iniz. di solidif.	Tomp. entett.
0	100	+ 44°	—
10	90	+ 40	— 6°
20	80	+ 36	— 6
30	70	+ 33	— 6
40	60	+ 30	— 6
50	50	+ 26,5	— 6
60	40	+ 22	— 6
70	30	+ 16	— 6
80	20	+ 4	— 6
85	15	— 2	— 6
90	10	— 4,5	— 6
95	5	— 1,5	— 6
100	0	+ 1	—

Il cineolo non si combina con l'o.nitrofenolo.

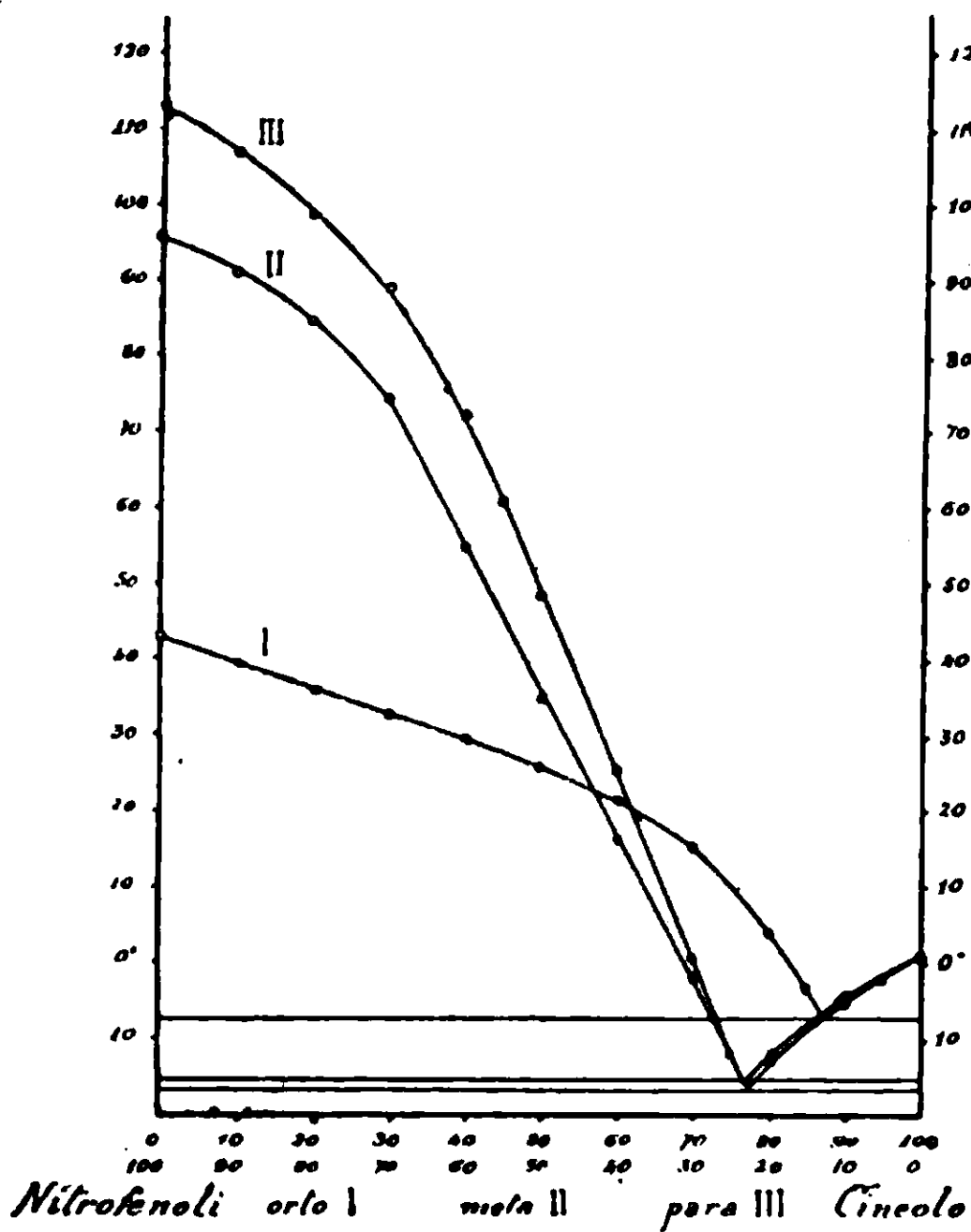



Fig. 4

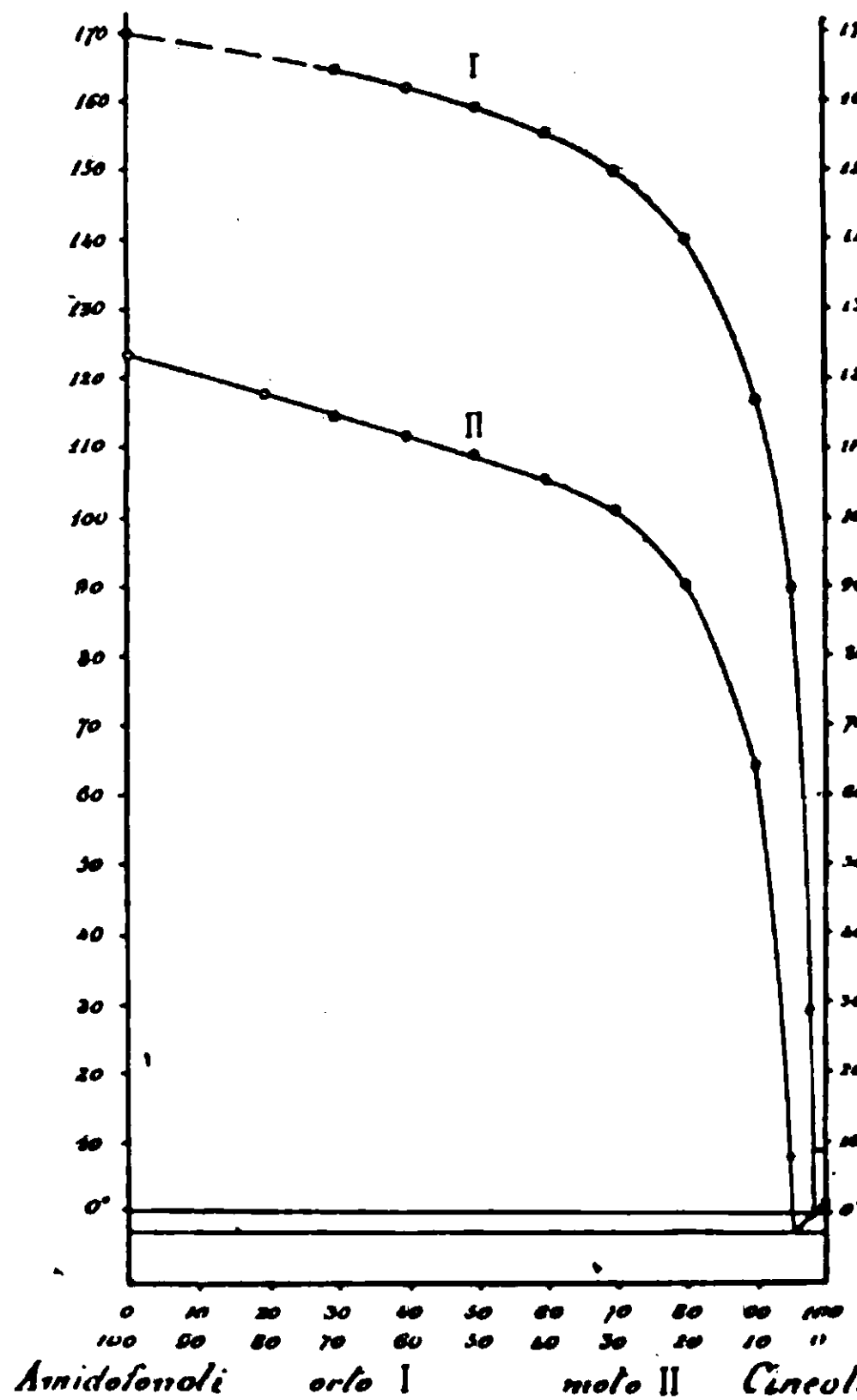



Fig. 5

Cineolo-m.nitrofenolo (Fig. 4)

Cineolo %	m.nitrofenolo %	Temp. iniz. di solidif.	Temp. eutett.
0	100	+ 96°	—
10	90	+ 91	— 15°
20	80	+ 85	— 15
30	70	+ 75	—
40	60	+ 55	—
50	50	+ 35	— 15
60	40	+ 16	— 15
70	30	— 2	— 15
75	25	— 12	—
80	20	— 12	—
90	10	— 4	— 15
100	0	+ 1	—

Il cineolo non si combina col m.nitrofenolo.

Cineolo-p.nitrofenolo (Fig. 4)

Cineolo °/₀	p.nitrofenolo °/₀	Temp. iniz. di solidif.	Temp. entett.
0	100	+ 114°	—
10	90	+ 107	— 16°
20	80	+ 99	— 16
30	70	+ 89	—
40	60	+ 73	—
45	55	+ 61	— 16
50	50	+ 49	— 16
60	40	+ 26	— 16
70	30	+ 1	— 16
75	25	— 11	—
80	20	— 12	—
90	10	— 5	— 16
100	0	+ 1	—

Il cineolo non si combina col p.nitrofenolo.

Cineolo-o.amidofenolo (Fig. 5)

Cineolo °/₀	o.amidofenolo °/₀	Temp. iniz. di solidif.	Temp. eutett.
0	100	+ 170°	—
30	70	+ 164	0°
40	60	+ 162	0
50	50	+ 159	0
60	40	+ 155	—
70	30	+ 150	—
80	20	+ 140	0
90	10	+ 117	0
95	5	+ 90	—
97,5	2,5	+ 29	0
100	0	+ 1	—

Il cineolo non si combina con l'o.amidofenolo.

Cineolo-m.amidofenolo (Fig. 5)

Cineolo °/₀	m.amidofenolo °/₀	Temp. iniz. di solidif.	Temp. outett.
0	100	+ 123°	—
20	80	+ 117°,5	— 3°
30	70	+ 114	— 3
40	60	+ 111 ,5	—
50	50	+ 109	— 3
60	40	+ 105	—
70	30	+ 101	— 3
80	20	+ 90	— 3
90	10	+ 64	— 3
95	5	+ 8	— 3
97,5	2,5	— 1	—
100	0	+ 1	—

Il . m

Cineolo-Pirocatechina (Fig. 6)

Cineolo %	Pirocatechina %	Temp. iniz. di solidif.	Temp. eutett.	Durata formate eutettiche
0	100	+ 104°	—	—
10	90	+ 99	+ 31°	-
20	80	+ 94	+ 31	3′
30	70	+ 87	+ 31	4′
40	60	+ 76	+ 31	5′.30″
50	50	+ 58	+ 31	7′
53	47	+ 44	+ 31	8′
55	45	+ 38	—	—
58	42	+ 39	+ 31	1′
60	40	+ 38	0	—
70	30	+ 30	— 1	—
80	20	+ 17	— 2	—
90	10	+ 4	— 2	—
95	5	— 2	—	—
100	0	+ 1	—	—

Il cineolo si combina con la pirocatechina, molecola a molecola, dando il composto 1 cineolo : 1 pirocatechina, fusibile a + 39°, per cui si calcola 41,66 % di pirocatechina e 58,34 % di cineolo.

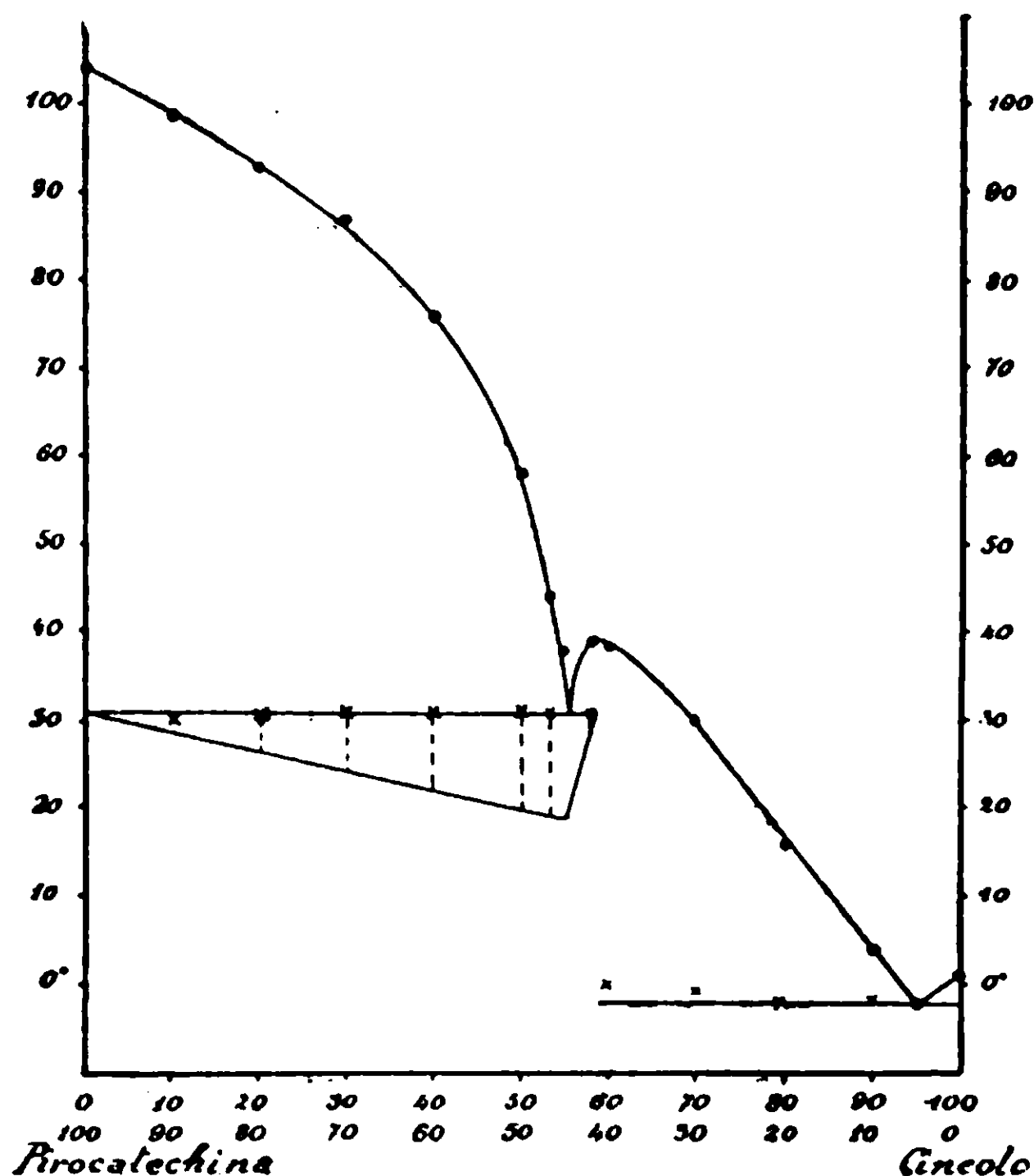



Fig. 6

Cineolo-Resorcina (Fig. 7)

Cineolo %	Resorcina %	Temp. iniz. di solidif.	Temp. eutett.	Durata fermate eutettiche
0	100	+ 110°	—	--
10	90	104	+ 74°	—
20	80	98	+ 73	5′
30	70	88	+ 73	7′
35	65	80	+ 73	8′.30″
40	60	73	—	10′
45	55	80	+ 73	7′
50	50	85	+ 73	4′
55	45	88	+ 73	1′.30″
58	42	89	—	—
60	40	89	—	—
65	35	88	—	—
70	30	85	— 2	—
75	25	80	—	—
80	20	75	— 2	—
85	15	70	—	—
90	10	64	— 2	—
95	5	54	—	—
96	4	47	—	—
99	1	19	—	—
100	0	+ 1	—	—

Il cineolo si combina con la resorcina, molecola a molecola, dando il composto 1 cineolo : 1 resorcina, fusibile a + 89°, per cui si calcola 41,66 % di resorcina e 58,34 % di cineolo.

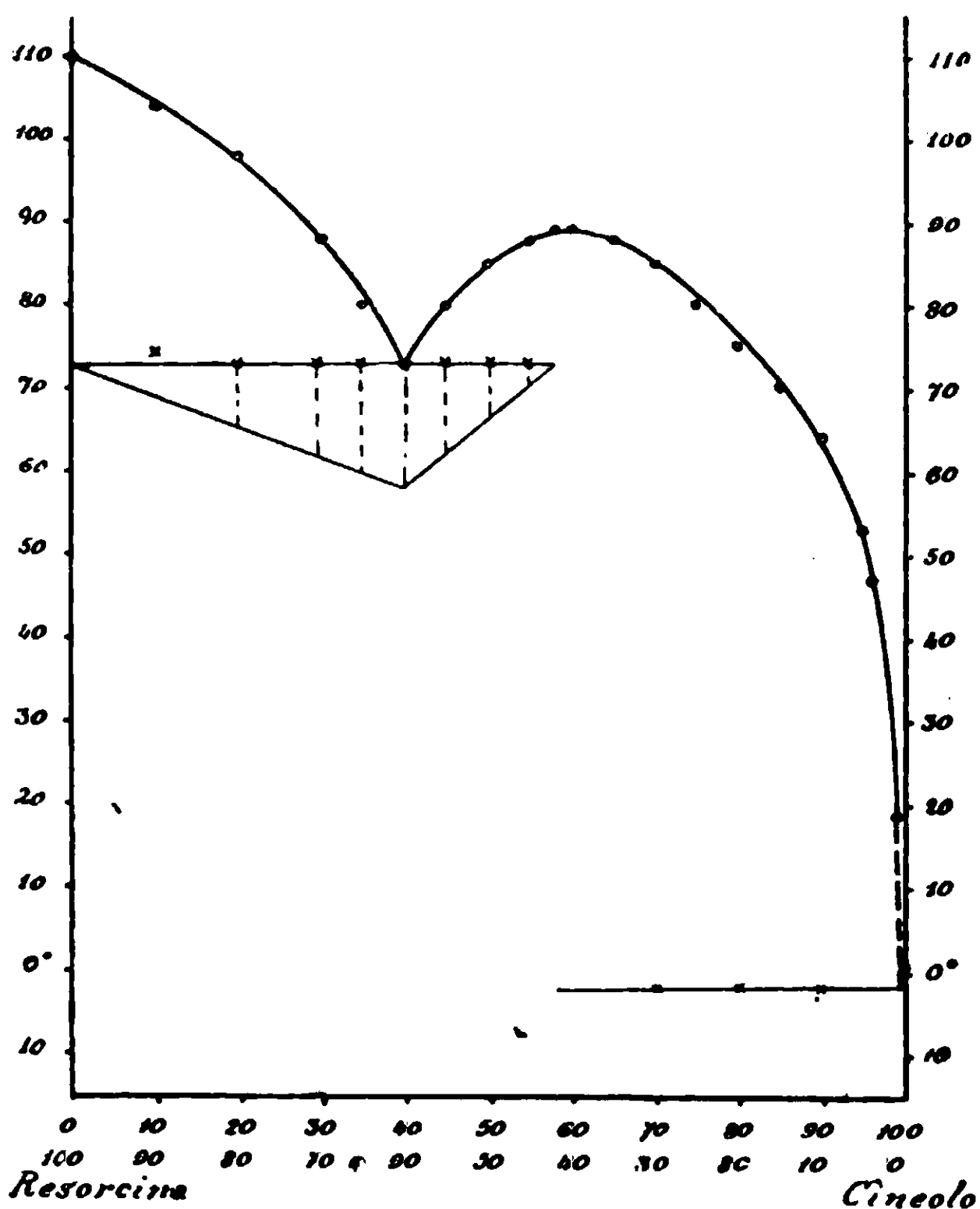



Fig. 7.

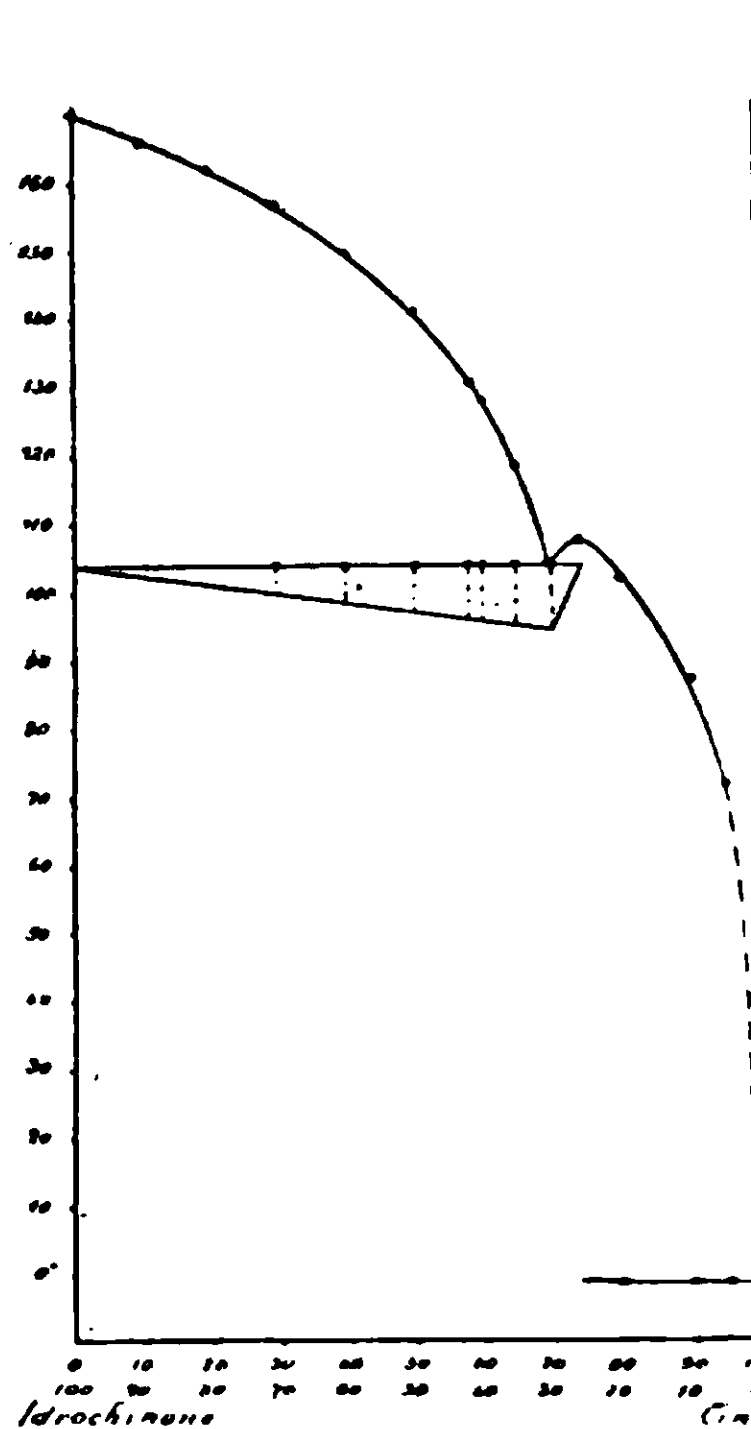



Fig. 8

Cineolo-Idrochinone (Fig. 8)

ineolo %	Idrochinone %	Temp. iniz. di solidif.	Temp. eutettiche	Durata fermate eutettiche
	100	+ 170°	—	—
10	90	165	95°	—
20	80	161	95	—
30	70	156	103	2',30
40	60	148,5	103	3'
50	50	140	103	4'
58	42	130	103	4',30
60	40	127	103	5'
65	35	117,5	103	5',30
70	30	103	—	6',30
74	26	106,5	—	—
80	20	101	— 2	—
90	10	86	— 2	—
95	5	71	— 2	—
100	0	+ 1	—	—

Il cineolo si combina con l'idrochinone, nei rapporti 2 cineolo : 1 idrochinone, dando un composto fusibile a + 106°,5, per cui si cai-col . 26,32 % di droch n ; e e 73,68 % di c neolo.

Cineolo-Guaiacolo (Fig. 9)

Cineolo %	Guaiacolo %	Temp. iniz. di solidif.
0	100	+ 30°
10	90	+ 25
20	80	+ 19
30	70	+ 12 ,5
40	60	+ 5
45	55	+ 3
50	50	+ 4 ,5
55	45	+ 5
60	40	+ 4
65	35	+ 1 ,5
70	30	0
75	25	— 3
80	20	— 3
90	10	— 0 ,5
100	0	+ 1

Il cineolo si combina col guaiacolo, molecola a molecola, dando il composto 1 cineolo : 1 guaiacolo, fusibile a + 5°, per cui si calcola 44,61 % di guaiacolo e 55,39 % di cineolo.

Cineolo-Acido o.ossibenzoico (Fig. 10)

Cineolo %	Ac. o.ossibenz. %	Temp. iniziali solidific.	Temp. eutettiche
0	100	+ 157°	—
10	90	+ 150	— 11°
20	80	+ 144	— 11
30	70	+ 137	— 11
40	60	+ 129	— 11
50	50	+ 115	— 11
60	40	+ 91	— 11
70	30	+ 40	— 11
75	25	+ 12	—
80	20	— 11	—
90	10	— 4	— 11
100	0	+ 1	—

Il cineolo non si combina con l'acido o.ossibenzoico.

Guaiacolo — Cineolo

Fig. 9

I

II

Ac. Metaossibenzoico (I)
Ac. Salicilico (II) — Cineolo

Fig. 10

Ac. Paraossibenzoico — Cineolo

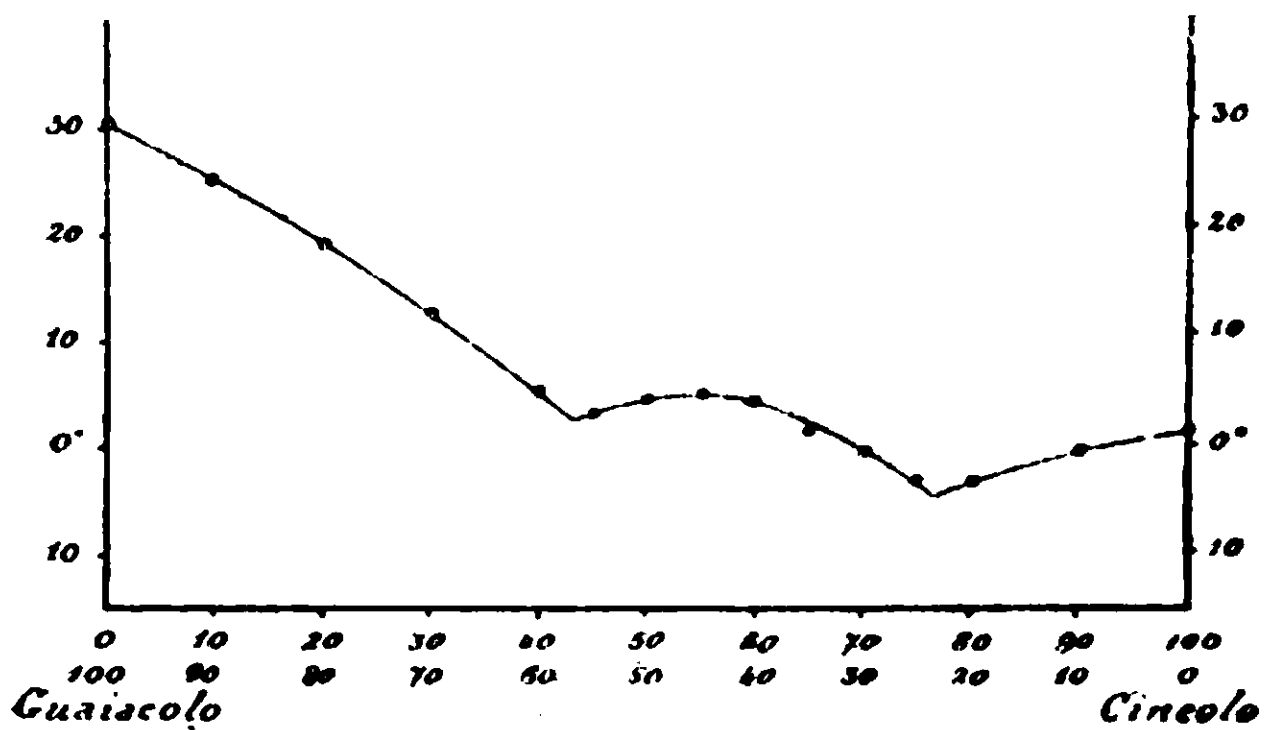
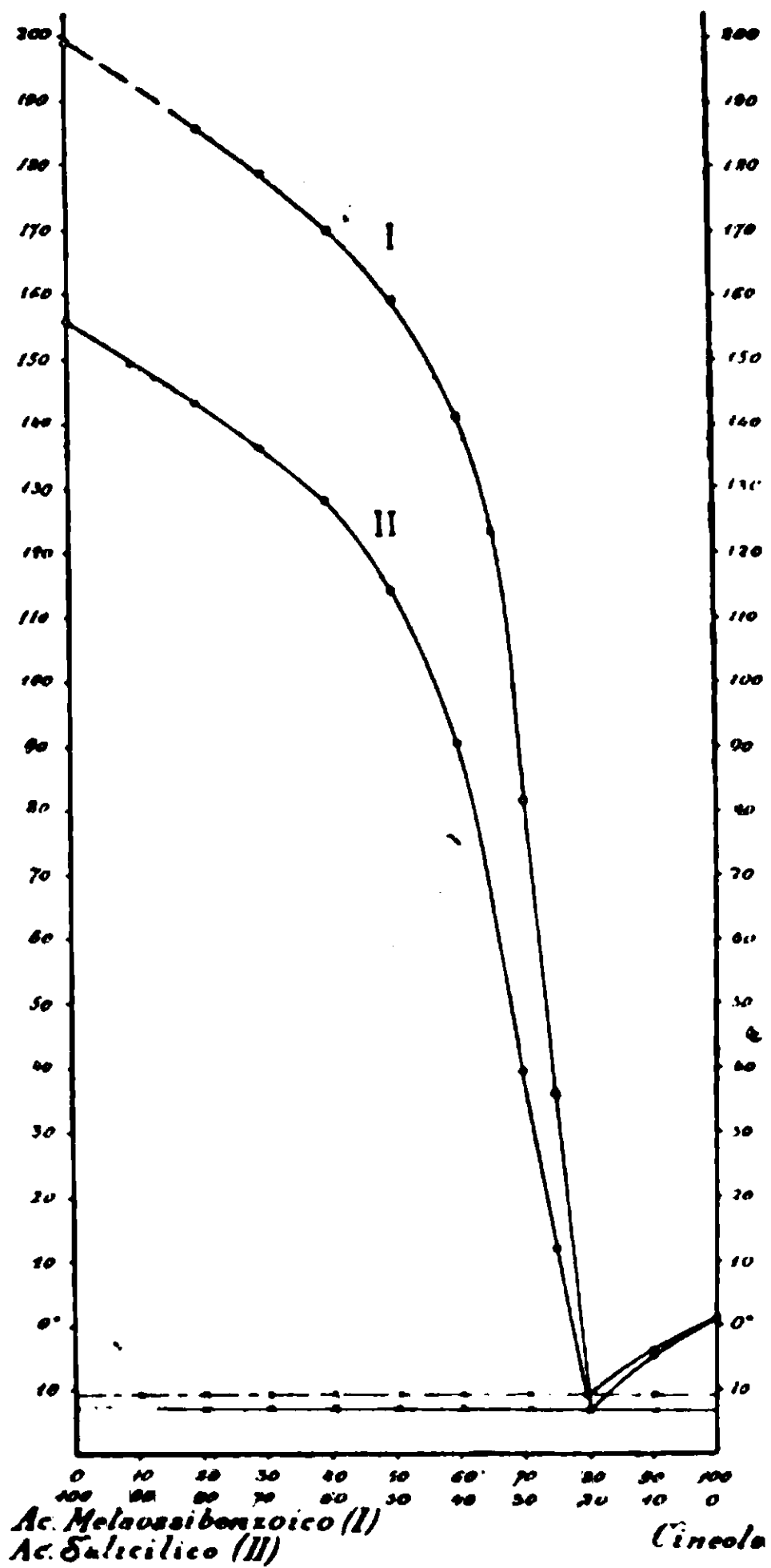
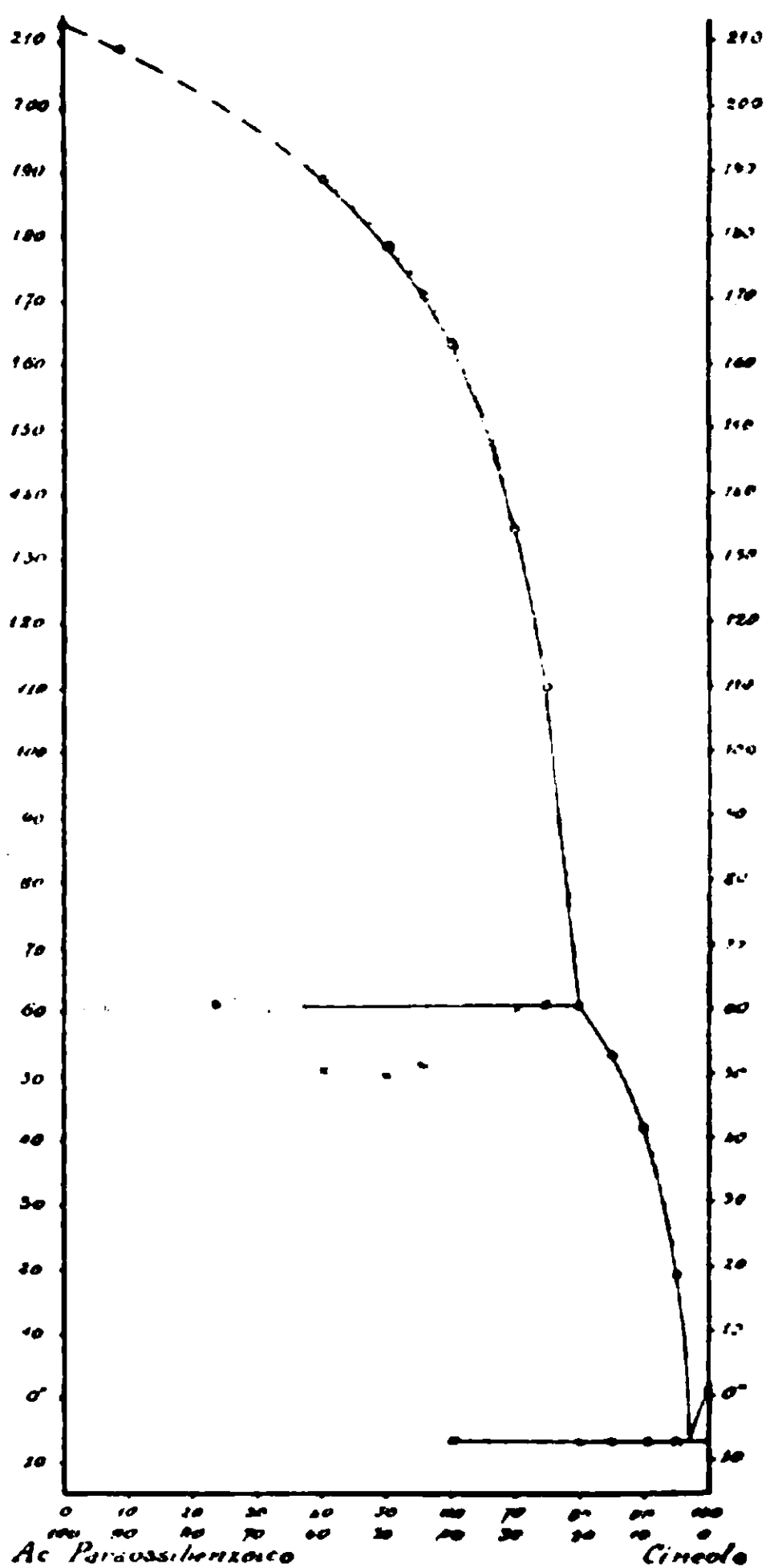



Fig. 11

Cineolo-Acido m.ossibenzoico (Fig. 10)

Cineolo %	Ac. m.ossibenz. %	Temp. iniz. solidif.	Temp. eutettiche
0	100	+ 200°	—
20	80	186,5	— 13°
30	70	180	— 13
40	60	171	— 13
50	50	160	— 13
60	40	142	— 13
65	35	124	—
70	30	82	— 13
75	25	36	—
80	20	— 13	—
90	10	— 5	— 13
100	0	+ 10	—

Il cineolo non si combina con l'acido m.ossibenzoieo.

Cineolo-Acido p.ossibenzoico (Fig. 11)

Cineolo %	Acido p.ossibenz. %	Temp. iniz. solidif.	Temp. eutettiche
0	100	+ 214°	—
40	60	190	+ 51°
50	50	179	+ 50
55	45	171	+ 52 —8°
60	40	164	—
70	30	135	+ 59
75	25	111	+ 60
80	20	61	— 8
85	15	53	— 8
90	10	42	— 8
95	5	19	— 8
100	0	+ 1	—

Il sistema non fu potuto sperimentare oltre la concentrazione del 60 % di acido p.ossibenzoico perchè già a tale concentrazione si oltrepassa il punto di ebollizione del cineolo.

L'andamento della curva di fusione dimostra la presenza di un composto che si decompone prima di fondere. Siccome in corrispondenza del punto invariante la reazione non è completa non si può dire se a tale composto spetta la composizione 1 cineolo : 1 acido p.ossibenzoico ovvero 2 cineolo : 1 acido p.ossibenzoico. Per il composto 1 cineolo : 1 acido p.ossibenzoico si calcola 52,74 % di cineolo e 47,26 % di acido p.ossibenzoico; per il composto 2 cineolo : 1 acido p-ossibenzoico si calcola invece 69,06 % di cineolo e 30,94 % di acido p-ossibenzoico.

Cineolo-Salicilato di metile (Fig. 12)

Cineolo °/₀	Salicilato di metile °/₀	Temp. iniz. di solidif.
0	100	+ 1°
10	90	— 22
15	85	— 31
20	80	— 38,5
25	75	— 37,2
30	70	— 31
40	60	— 20
50	50	— 15
55	45	— 16
60	40	— 17,5
65	35	— 14
70	30	— 10
80	20	— 4
90	10	— 1
100	0	+ 1

Il cineolo si combina col salicilato di metile, molecola a molecola, dando il composto 1 cineolo : 1 salicilato di metile, fusibile a —15° per cui si calcola 49,67 °/₀ di salicilato di metile e 50,33 °/₀ di cineolo.

Cineolo-Salicilato di fenile (Fig. 13)

Cineolo °/₀	Salicil. di fenile °/₀	Temp. iniz. di solidif.	Temp. eutett.
0	100	+ 42	—
10	90	+ 35°	— 13°
20	80	+ 28	— 13
30	70	+ 21,5	— 13
40	60	+ 14	— 13
50	50	+ 7	— 13
60	40	— 2,5	— 13
70	30	— 12	—
80	20	— 7	— 13
90	10	— 3	— 13
100	0	+ 1	—

Il cineolo non si combina col salicilato di fenile.

Salicilato di metile — Cineolo

Fig. 12

Salicilati — Cineolo

Salicilato di fenile I — Salicilato di naftile II

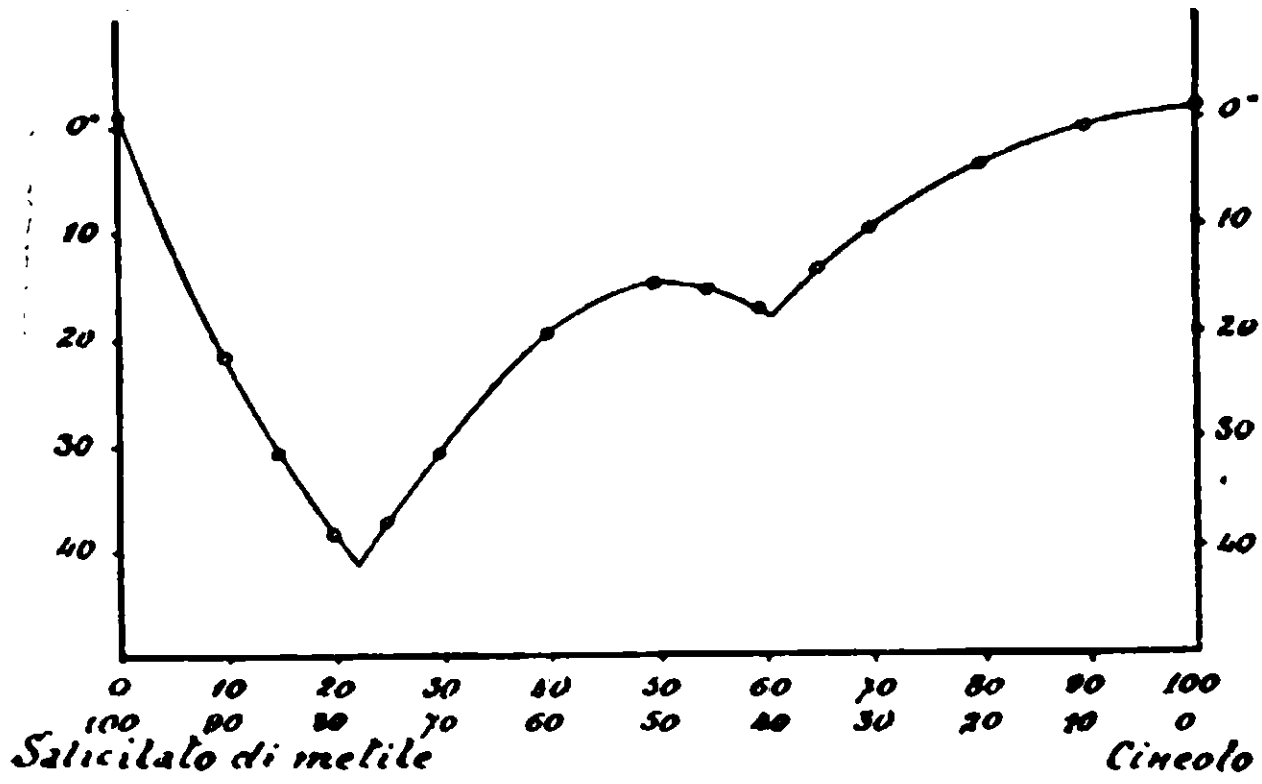
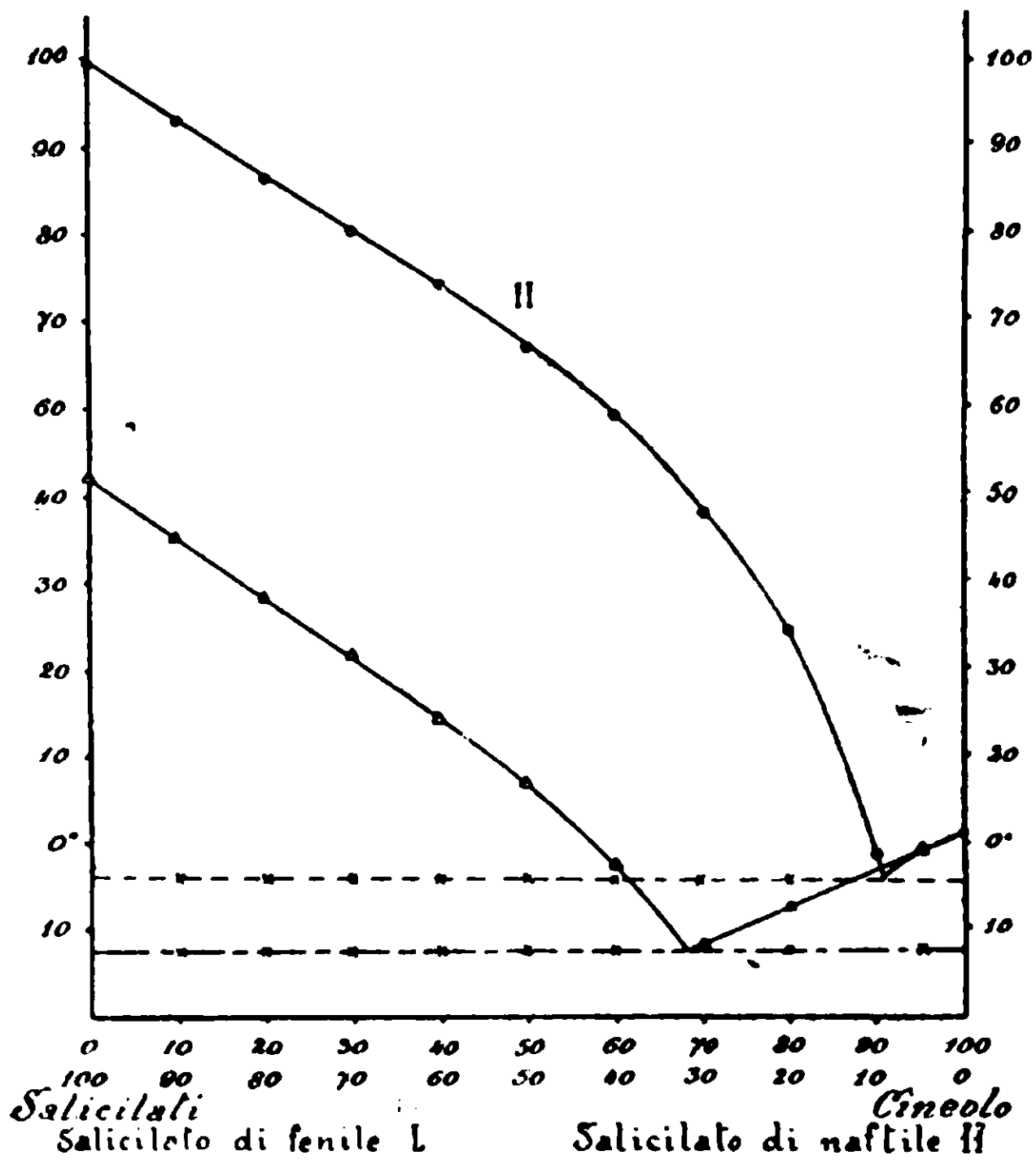



Fig. 13

Cineolo-Salicilato di naftile (Fig. 13)

Cineolo %	Salicil. di naftile %	Temp. iniz. di solidif.	Temp. eutett.
0	100	+ 90°	—
10	90	+ 83	— 5°
20	80	+ 76 ,5	— 5
30	70	+ 70	— 5
40	60	+ 64	— 5
50	50	+ 57	— 5
60	40	+ 49	— 5
70	30	+ 37 ,5	— 5
80	20	+ 24	— 5
90	10	— 2	—
95	5	— 1	—
100	0	+ 1	—

Il cineolo non si combina col salicilato di naftile.

Cineolo-Timolo (Fig. 14)

Cineolo %	Timolo %	Temp. iniz. di solidif.
0	100	+ 50°
10	90	+ 43
20	80	+ 35 ,5
30	70	+ 18 ,5
35	65	+ 7
40	60	— 2 ,5
45	55	+ 3
50	50	+ 4 ,5
60	40	— 1 ,5
70	30	— 14
75	25	— 16
80	20	— 13
90	15	— 7
100	0	+ 1

Il cineolo si combina col timolo, molecola a molecola, dando il composto 1 cineolo : 1 timolo, fusibile a + 4°,5, per cui si calcola 49,34 % di timolo, e 50,66 % di cineolo.

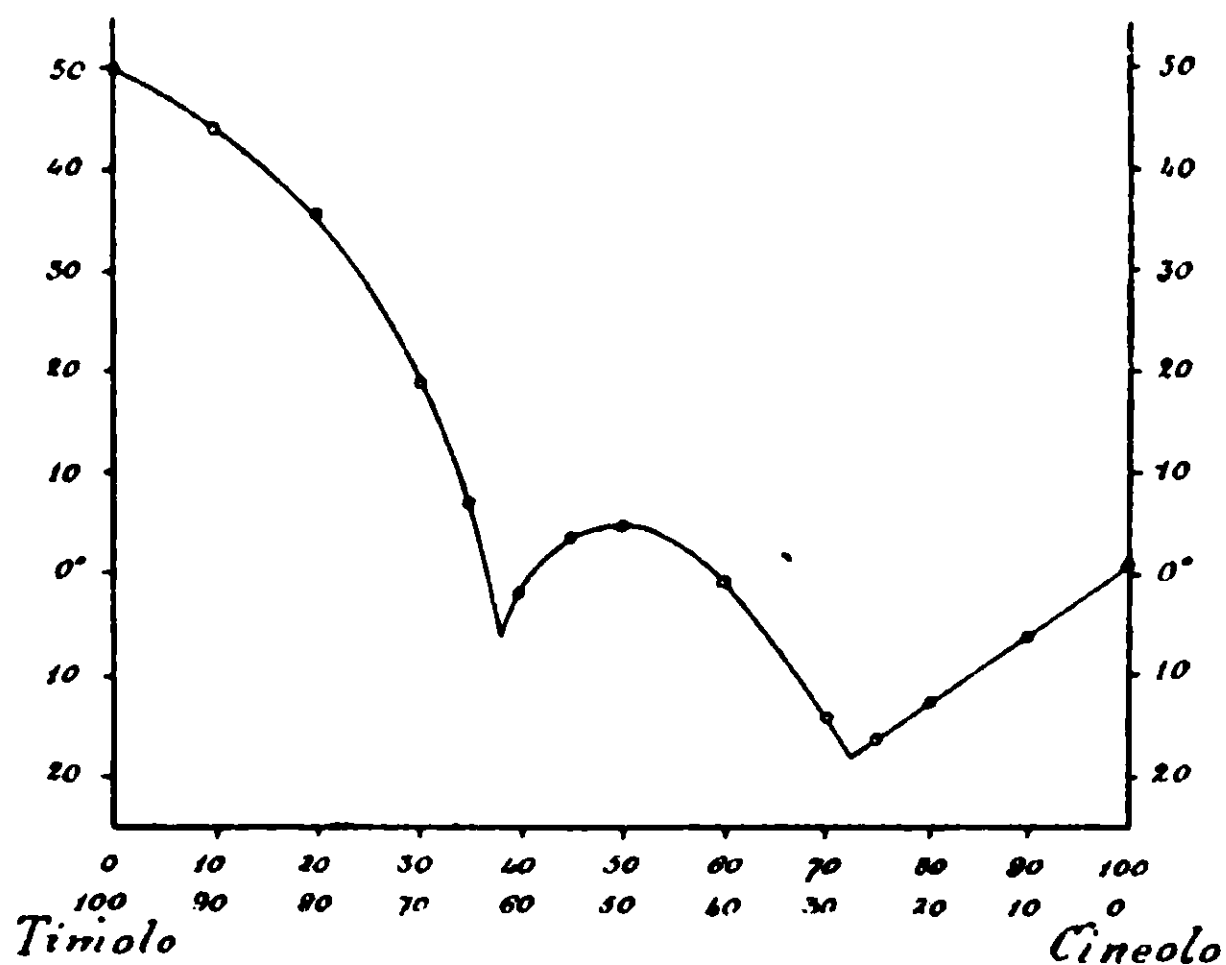



Fig. 14

Le ricerche sopra esposte hanno assodato l'esistenza dei seguenti composti del cineolo:

			Punti fusione
1	cineolo	: 1 fenolo	+ 8⁰
1	»	: 1 αnaftolo	+ 75⁰
1	»	: 1 βnaftolo	+ 48⁰
1	»	: 1 o.cresolo	+ 50⁰
1	»	: 1 m-cresolo	— 5⁰
1	»	: 1 p-cresolo	+ 1,5
1	»	: 1 pirocatechina	+ 39⁰
1	»	: 1 resorcina	+ 89⁰
2	»	: 1 idrochinone	+ 106,5
1	»	: 1 guaiacolo	+ 5⁰
1	»	: 1 salicil.metile	— 15⁰
1	»	: 1 timolo	+ 4⁰,5
	»	: ac.p-ossibenzoico ?	

È risultato invece che, nelle condizioni sperimentali da noi realizzate, il cineolo non si combina con le seguenti sostanze:

o-m-p-nitrofenoli
o-m-amidofenoli
acidi o-m-ossibenzoici
salicilati di fenile e naftile.

Con il limitato materiale sperimentale di cui abbiamo dato sopra ragguaglio appare certamente prematuro voler trarre delle conclusioni. Possono però fin d'ora essere consentite delle brevissime osservazioni riguardanti due punti salienti della questione:

1) *Le teorie dei sali di ossonio.* — Le nostre ricerche portano nuovi dati contro la teoria basata sulla tetravalenza dell'ossigeno.

Il cineolo che col passaggio a tetravalente del suo atomo di ossigeno dovrebbe esplicare due valenze ordinarie, si combina molecola a molecola con fenoli monovalenti (fenolo, naftoli, cresoli, ecc.), come si combina molecola a molecola con fenoli bivalenti (pirocatechina, resorcina) ad eccezione dell'idrochinone con cui si collega nel rapporto 2 cineolo : 1 idrochinone.

2) *La natura e la posizione dei sostituenti nel nucleo aromatico.* — Come abbiamo già accennato tutte le sostanze da noi cimentate col cineolo erano di tipo aromatico e possedevano un gruppo -OH, o isolato ovvero a lato dei gruppi:

$$-CH_3 \quad -NO_2 \quad -NH_2 \quad -OH \quad -OR \quad -COOH \quad -COOR$$

Il fenolo da solo si combina col cineolo; non vi si combina più quando a lato del suo ossidrile fenico compaiono il gruppo $-NO_2$ e quello $-NH_2$. Singolare è poi ciò che avviene allorchè a lato dello stesso ossidrile fenico interviene il gruppo -COOH, come nel caso degli acidi ossibenzoici: mentre gli acidi o- e m-ossibenzoici non si combinano col cineolo, vi si combina invece l'acido p-ossibenzoico.

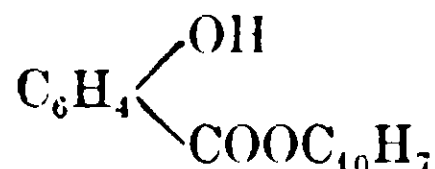
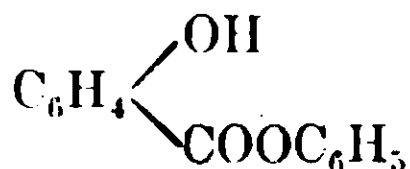
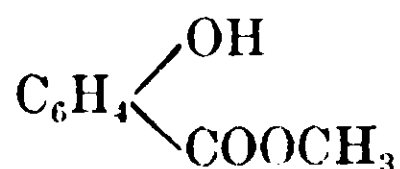
Nel caso dei sali di ossonio si è parlato e si parla spesso di proprietà basiche dell'ossigeno: per intanto qui si ha il fatto strano che mentre il fenolo si combina col cineolo, con quest'ultimo, come si è detto, non si combinano più i nitrofenoli, nei quali il carattere fenolico è molto rinforzato dalla presenza del gruppo $-NO_2$, nè vi si combinano i due acidi o- e m-ossibenzoici in cui a lato dell'ossidrile fenico compare il gruppo -COOH.

Come diremo in una prossima Nota neppure l'acido benzoico si combina col cineolo dimodochè quest'ultimo di fronte alle tre sostanze: fenolo, ac. benzoico, ac. salicilico;

$$C_6H_5.OH \qquad C_6H_5\,.\,COOH \qquad C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \;(1 \\ COOH \;(2 \end{matrix}\right.$$

si combina soltanto con la prima.

Ricordiamo inoltre che dei tre salicilati di metile, fenile e naftile:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown COOCH_3\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown COOC_6H_5\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown COOC_{10}H_7\end{matrix}$$

il cineolo si combina solo con il primo.

Torneremo presto sull'argomento con nuovo materiale, riflettendo che le ricerche sperimentali non perdono di interesse anche se contribuiscono soltanto ad illuminarci sempre più sulla insufficienza o addirittura sulla nessuna attendibilità di alcune nostre vedute teoriche.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

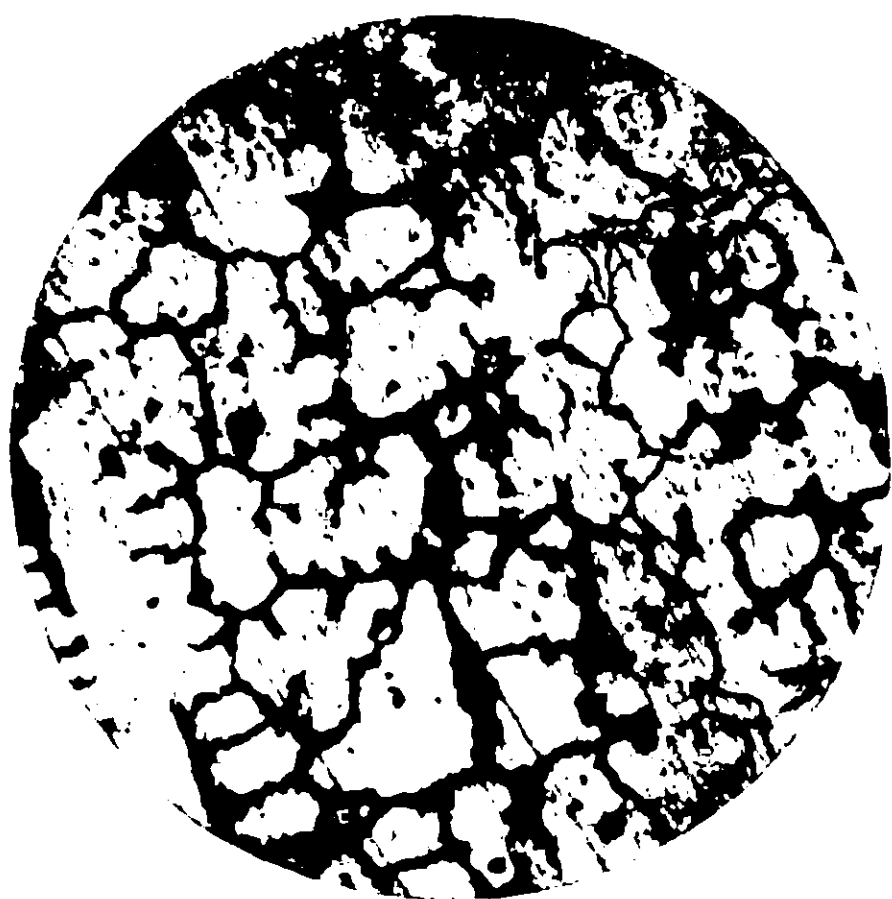
Roma, Tipografia Editrice Italia, via Ripetta, 39.

TAVOLA I.

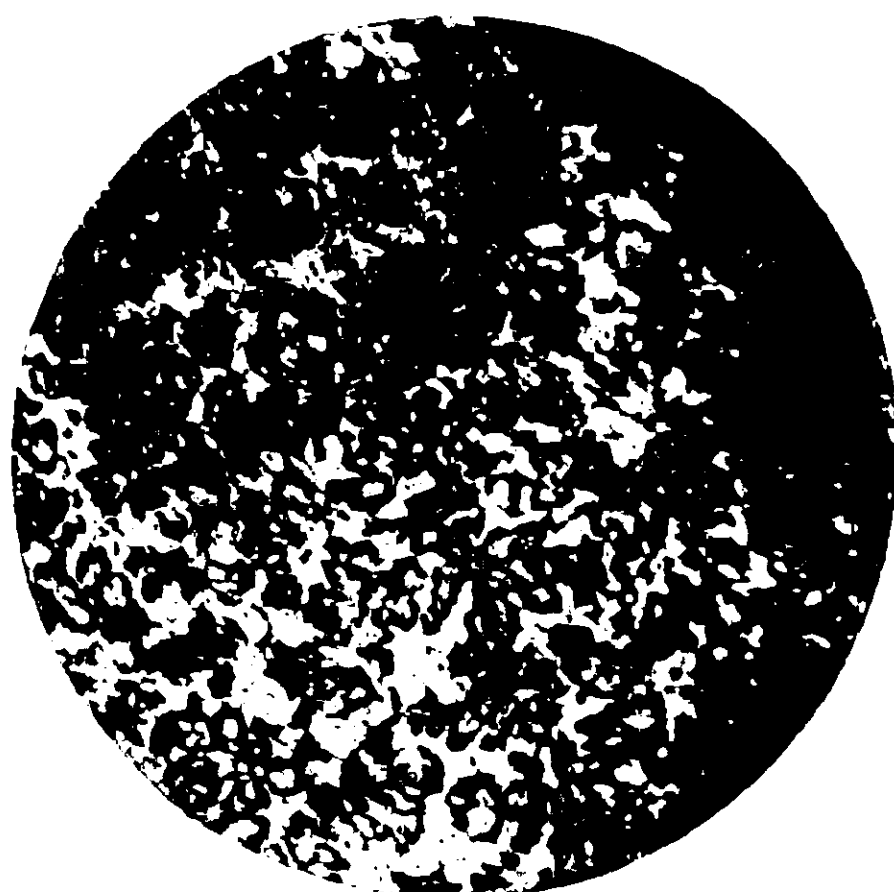
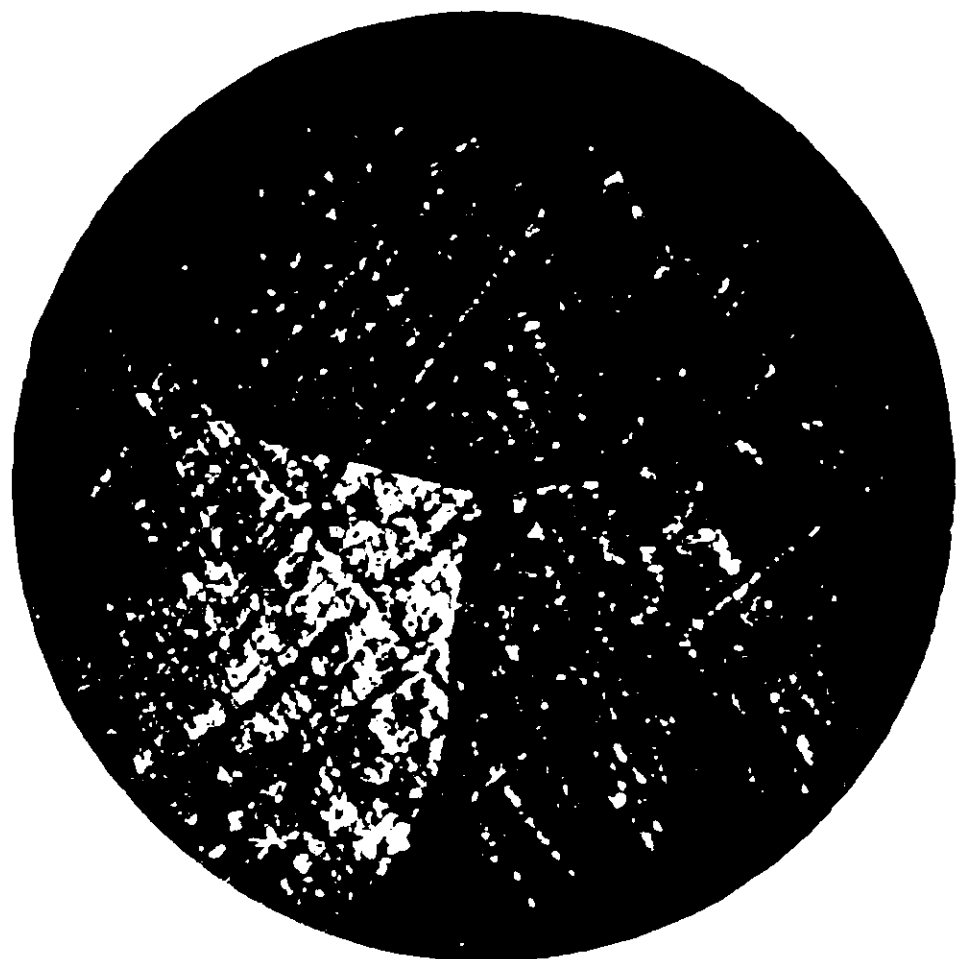
Curve di raffreddamento (differenziali)

Ascisse: Temperatura.
Ordinate: Differenze fra i tempi impiegati dalla colonna termometrica a percorrere le successive

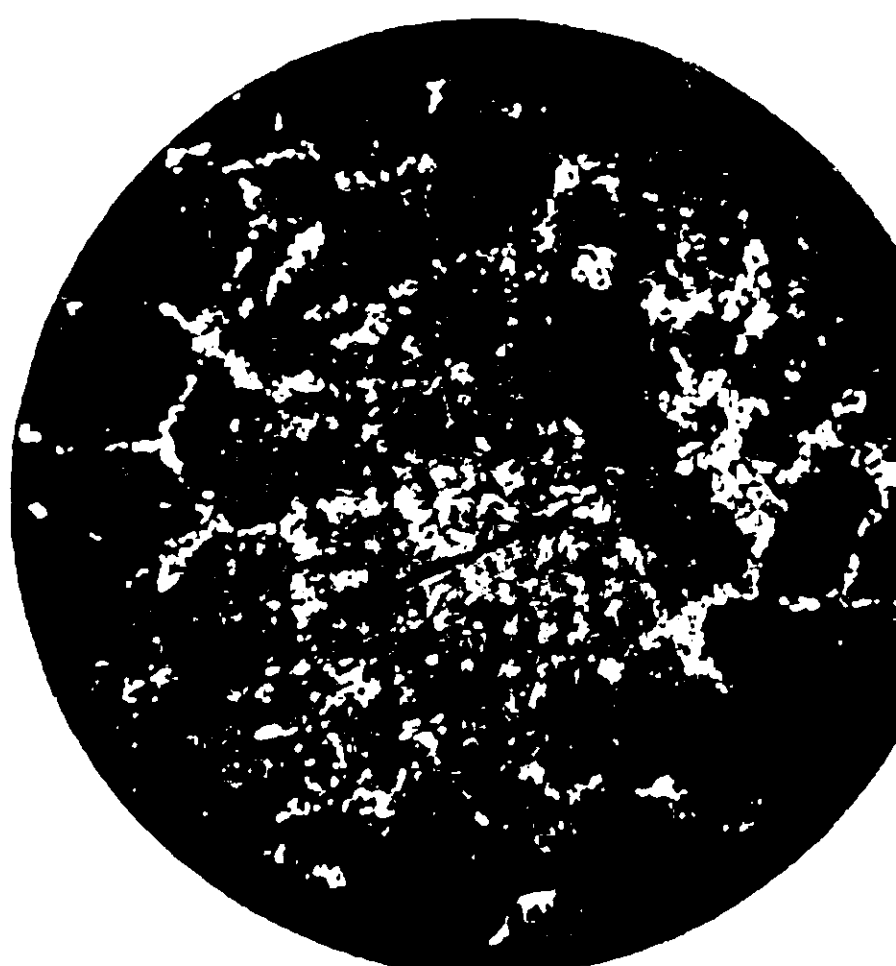
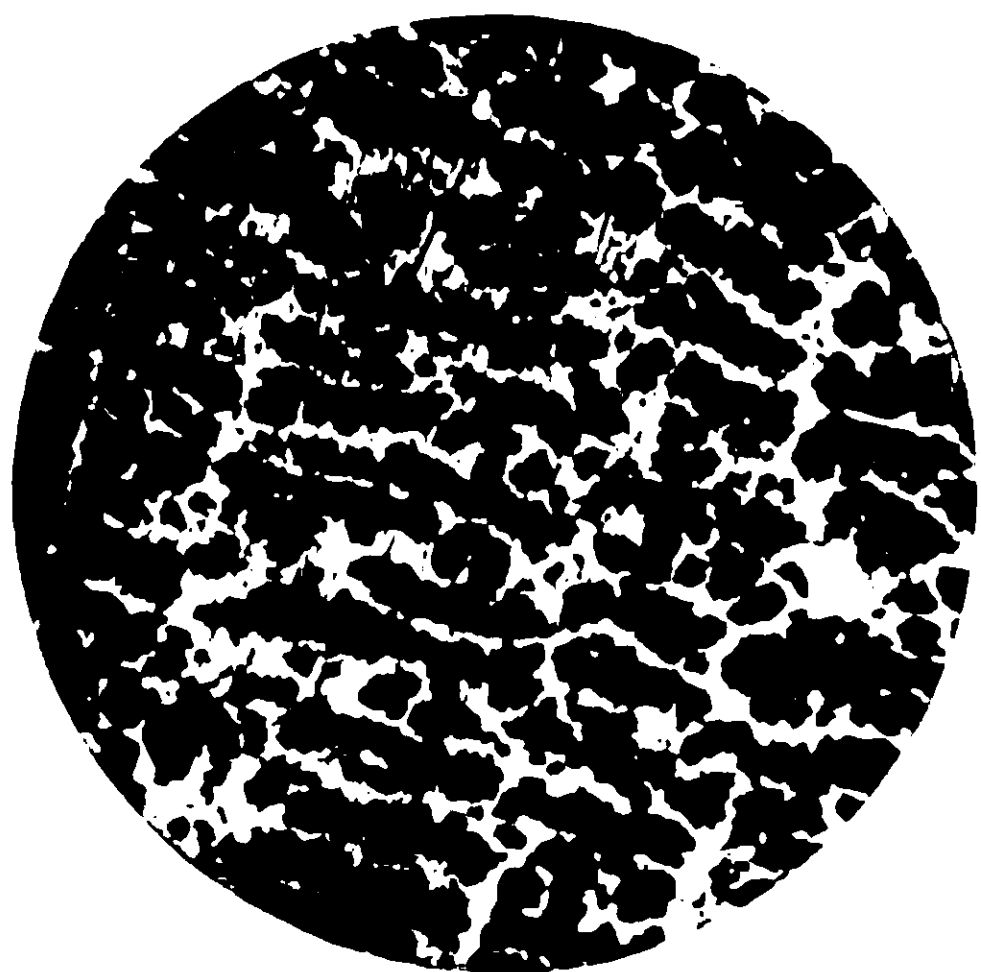
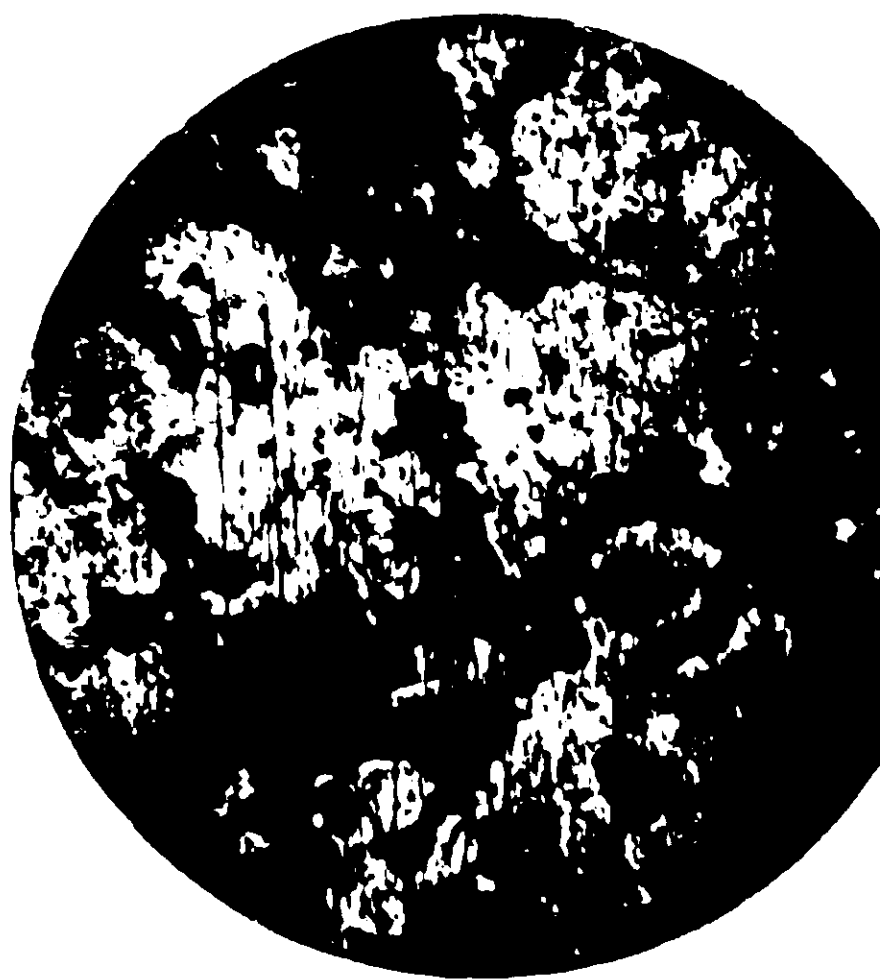
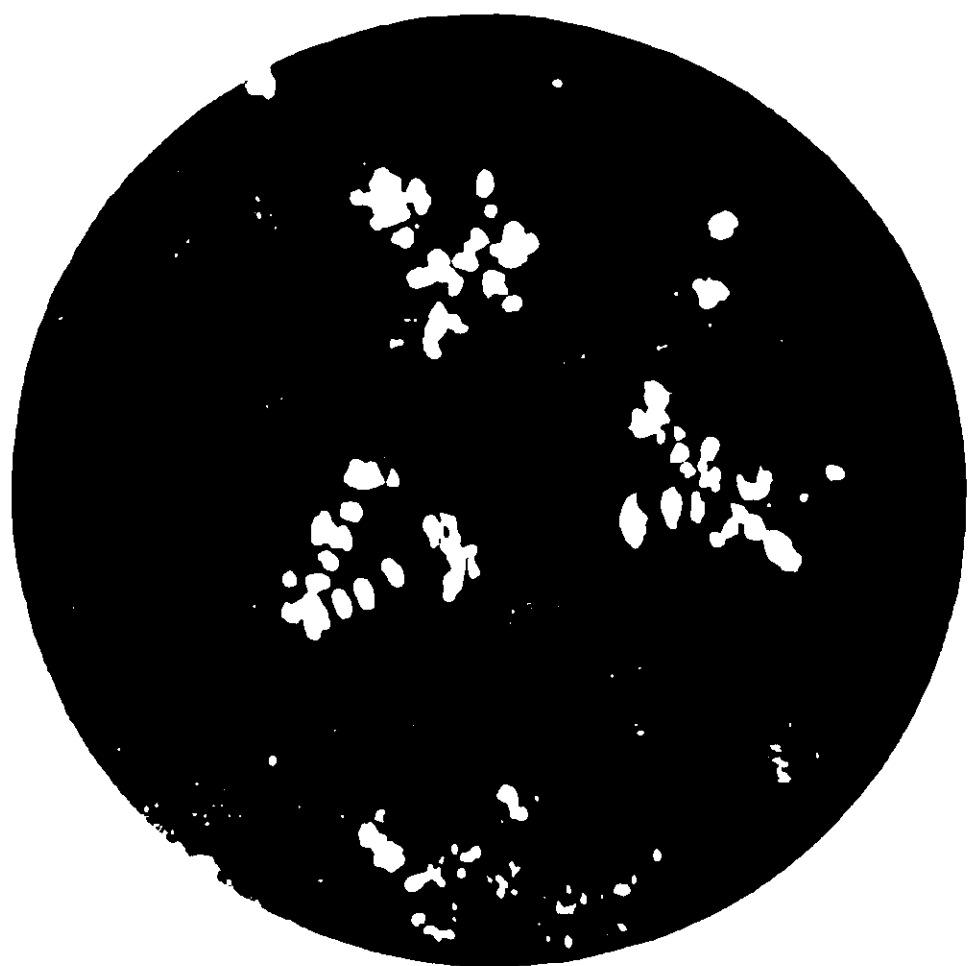
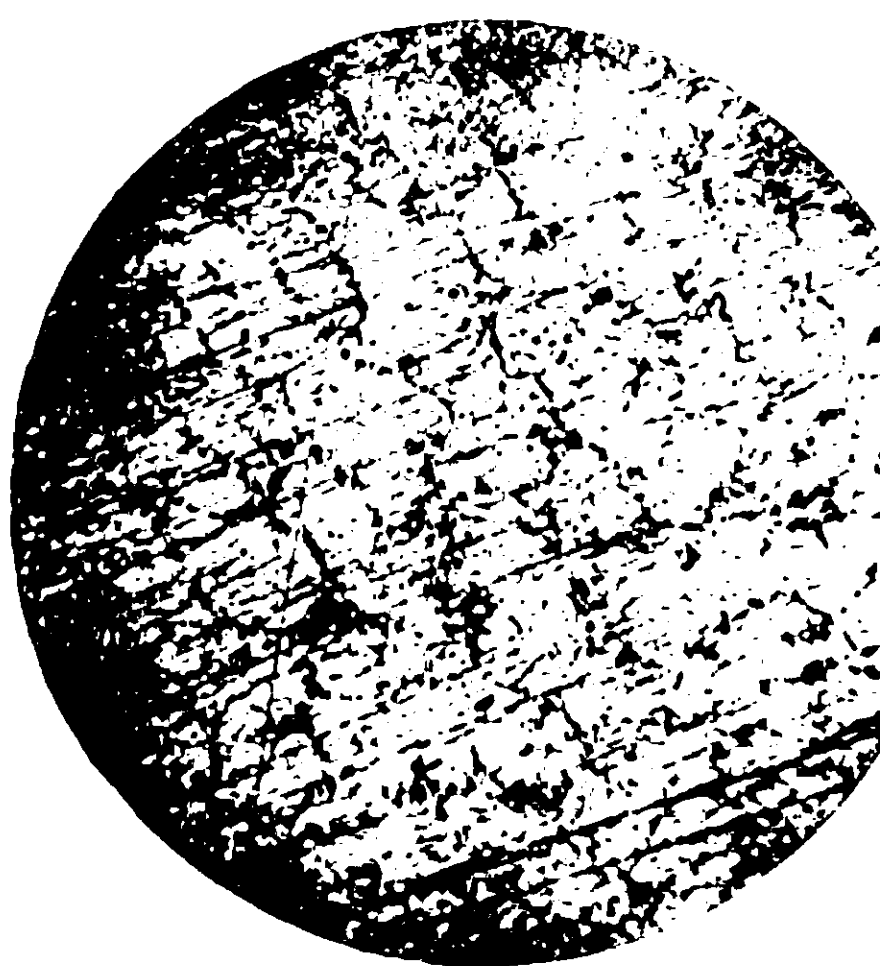
FIG. 7.

Timolo col 2,5 % di benzolo (p. f. 45°,8)

Nr. 64 Fig. 1 × 160

Nr. 67 Fig. 2 × 160

Nr. 8 Fig. 3 × 160

Nr. 4 Fig. 4 × 160

Nr. 2 FIG. 1 × 160

Nr. 4 FIG. 2 × 160

Nr. 11 FIG. 3 × 160

Nr. 10 FIG. 4 × 160

Nr. 82 FIG. 5 × 160

Nr. 15 FIG. 6 × 160

Nr. 61 FIG. 7 × 160

Nr. 18 FIG. 8 × 160

INDICE DEGLI AUTORI

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Vol. XLIII.

A

AGENO F. e VALLA ELENA. Sulle combinazioni fra acido borico e mannite. *b*, 163.

AGOSTINELLI C. Sopra alcuni prodotti di addiziono dell'acido stifnico. *a*, 124.

ANGELICO F. e CATALANO G. Sulla presenza della formaldeide nei succhi dello piante verdi. *a*. 38.

AUWERS v. K. Sulla storia della spettrochimica. *a*, 488.

B

BACHILLI G. Ricerche sperimentali sulle roccie marnose dell'Umbria. *a*, 529.

— I cementi ottenuti dai calcari di Pontecentesimo. *b*, 392.

BARGELLINI G. Sopra alcuni derivati dell'ossidrochinone. Nota IX. *a*, 164.

BASCHIERI E. e NASINI R., vedi Nasini R.

BECARELLI R. e MARINO L., vedi Marino L.

BELLUCCI I. Su alcune incompatibilità farmaceutiche del salolo. *a*, 521.

— e CORELLI R. — Composti del nichel monovalente. *b*, 569.

— — L'impiego del cupferrou nella separazione del titanio dall'alluminio. *a*, 570.

— e GRASSI L. Contributo alla conoscenza dei sali di osoi io. Composti di addizione del cineolo. *b*, 712.

BERNARDINI L. e CALCAGNI G., vedi Calcagni G.

BIANCHI G. Sul prodotto di condensazione del piperonalio con l'uretano etilico. Nota I. *a*. 237.

BONGIOVANNI C. Aziono dell'acido arsenioso, arsenico e fosforico sull'albumina. *a*, 161.

BOVINI F. e GRAZIANI F. Contributo allo studio della fototropia. *b*, 674.

BRESCIANI U. e NASINI R., vedi Nasini R.

C

CALCAGNI G. Basicità degli acidi organici contenenti ossidrili alcoolici. Nota II. *a*, 12.

— e BERNARDINI L. Basicità degli acidi organici contenenti ossidrili alcoolici. *a*, 1.

— e MAROTTA D. Solfati anidri: $CoSO^4$ con Li^2SO^4,Na^2SO^4,K^2SO^4. *b*, 380.

CALDERARO E. Derivati dell'ossichetoperinaftindene. *b*, 632.

— e OLIVERI-MANDALÀ E., vedi Oliveri Mandalà E.

CASALI A. e SCAGLIARINI G. Ossidazione anodica dell'ammoniaca in ambiente acido in presenza di sali di argento. *a*, 30.

CASTALDI C. e CHERCHI F. Sul comportamento del difenilchetone con gli ammino-composti *a*, 299.

CATALANO G. e ANGELICO F., vedi Angelico F.

CAVAZZI. Osservazioni e proposte intorno ai saggi chimici del gesso. *b*, 71.

CHARRIER G e FERRERI G. Eterificazioni di o- ossiazocomposti. *a*, 543.
— — Sul meccanismo di formazione e di scissione degli ossiazocomposti. *b*, 148.
— — Eterificazioni di o ossiazocomposti. Nota III. *b*, 211.
— — Eterificazioni di o- ossiazocomposti. Nota IV. *b*, 227.
— e PELLEGRINI G. Saponificazione di eteri di ossiazomposti. *b*. 563.
CHERCHI F. e GASTALDI C, vedi Gastaldi G.
CHIARAVIGLIO D. e CORBINO O. M. Sulla tensione di vapore della nitroglicerina a temperatura ordinaria. *b*, 390.
CIUSA R. e SCAGLIARINI G. Ricerche sulla stricnina e brucina. *b*, 59.
— e TERNI A. Su una reazione dello iodioione. *b*, 86.
— e VECCHIOTTI L. Sui prodotti di addizione dei derivati del trinitrobenzolo con alcune sostanze aromatiche azotate. *b*, 91.
COPPADORO A. Gli equilibri nel sistema: Cloruro di bario, nitrato di sodio, nitrato di bario, cloruro di sodio e acqua. *a*, 158.
CORBINO O. M. e CHIARAVIGLIO D., vedi Chiaraviglio D.
CORELLI R. e BELLUCCI I., vedi Bellucci I.

D

DANESI D. e MARINO L., vedi Marino L
DE CESARIS P. Le leghe ternarie di nichel-rame-argento. *b*, 365.
— Le leghe ternarie di nichel-oro-argento. *b*. 609.
DUCCINI C. Su un nuovo metodo di determinazione quantitativa del mercurio allo stato metallico. *b*. 693.

E

EGIDI V. e PALAZZO C. F., vedi Palazzo C. F.
ERRERA G. Ossidazione dell'ossichetoperinaftindene. Nota III. *a*, 583.
— e SORGES F. Derivati del perinaftindantrione. Nota IV. *b*, 625.

F

FERRERI G. e CHARRIER G., vedi Charrier G.
FINZI B. Combinazioni basiche mercuri-ramiche. *b*. 708.
FINZI C. Azione del bromuro di fenacile sulla tioresorcina. *b*, 643.
FRANCESCONI L. e SCARAFIA P. Essenza della Santolina Chamaecyparissus. Formola del Santolinenone. $C^{10}H^{16}O$. Nota III. *a*. 90.
— e SERNAGIOTTO E. Bupleurolo. L'alcool dell'essenza di Bupleurum fruticosum. *a*, 153
— — Azione del cloruro di nitrosile sull'essenza di Bupleurum fruticosum. Nitrosocloruri. Derivati e prodotti di decomposizione. Aldeide diidrocuminica. Nota III. *a*, 315.
— — La Δ 1-5 diidrocuminaldeide. Il β fellandrene nell'essenza di Bupleurum fruticosum. *a*, 394.
— — L'essenza di Seseli Bocconi. *a*, 402.
— — L'essenza di Crithmum maritimum di Sardegna. Nota I. *a*, 446.
— — Sul Bupleurol o Diidrocuerol. Costituzione. Nota II. *a*, 576.
— — Il Critmene. Sua formola e costituzione. Nota III. *b*, 66.

G

GALLO G. — Sulla formazione della ruggine. *a*, 288.
— Contributo all'elettrometallurgia dello zinco. *a*, 361.
— e GIORGIS G., vedi Giorgis G.
GASTALDI C. e CHERCHI. Sul comportamento del difeniltrichetone cogli amminocomposti. *a*. 299.
— e PONZIO G., vedi Ponzio G.
GIORGIS G. e GALLO G. Contributo allo studio della pozzolana. *a*, 353
GIGLI U. e MARINO L.. vedi Marino L.
GRASSI L. e BELLUCCI I., vedi Bellucci I.
GRAZIANI F. Influenza degli alogeni sulla fototropia degli idrazoni. *b*, 536.
— e BOVINI F., vedi Bovini F.

I

IONA T e RIMINI E, vedi Rimini E.

M

MAMELI E. e MANNESSIER A. Sul polimorfismo. Nota III. *b*, 586.
MAMELI R. e ODDO B., vedi Oddo B.
MARINO L. Ricerche sulla preparazione tecnica della barite. Nota I. *a*, 416.
— e BECARELLI R. Ricerche sulle combinazioni subalogenate di alcuni elementi. I. Sul cosidetto sottoioduro di bismuto. *a*, 498.
— e DANESI D. Ricerche sulla preparazione tecnica della barite. Riduzione dei solfati alcalino-terrosi con differenti gas. Nota II. *a*, 423.
— — Ricerche sulla preparazione tecnica della barite. Su un forno rotativo atto a produrre in modo continuo solfuro di bario per riduzione del solfato con sostanze gassose. Nota III. *a*, 434.
— e GIGLI U. Ricerche sulla preparazioue tecnica della barite per elettrolisi delle soluzioni acquose di solfuro di bario. Nota IV. *b*, 1.
— e NASINI R., vedi Nasini R.
— e PELLEGRINI A. Determinazione volumetrica dell'acido ipofosforoso e degli ipofosfiti. *a*. 494.
— e TONINELLI A. Ricerche sui seleniti asimmetrici. Sui prodotti di addizione della piperidina con gli acidi selenioso e solforoso. Nota II. *a*, 409.
MAROGNA G. o PALAZZO F. C., vedi Palazzo F. C.
MAROTTA D. e CALCAGNI G., vedi Calcagni G.
MASCARELLI L. Formazione spontanea di basi iodoniche contenenti iodio in un nucleo eterociclico pentaatomico. *a*. 26.
MAZZUCCHELLI A. Sul concetto di pressione osmotica e sua applicazione alle soluzioni colloidi. *b*, 404.
— Le due radici dell'equazione di Ostwald. *b*, 423.
— RANUCCI C. e SABATINI A. Sul potere rotatorio di alcuni complessi organici dell'acido molibdico. *b*, 26
MEDIGRECIANI F. e PATERNÒ E., vedi Paternò E.
MANNESSIER A. e MAMELI R., vedi Mameli E.
MENEGHINI D. Sulla ossidazione catalitica dell'ammoniaca. Nota II. *a*, 81.
MIELI A. Sul risveglio del metodo e della pratica sperimentale e sull'opera di Vannoccio Biringuccio. *b*, 555.

N

NASINI R. Per la storia della spet trochimica. *a*, 274.
— e AGENO F. Volatilità dell'acido borico nel vapor d'acqua ed ebollizione delle sue soluzioni sature con fase solida. *a*, 249.
— — Sulla presenza dell'uranio in roccie italiane. Graniti dell'isola di Montecristo e tufo radioattivo di Fiuggi. *a*, 279.
— e BASCHIERI E. Analisi di una molibdenite di Calabria. *a*, 283.
— MARINO L., AGENO F,. e PORLEZZA C. L'acqua acidulo, alcalina di Uliveto. Nuova analisi e ricerche chimico-fisiche. *a*, 321.
— e PORLEZZA C. Sull'esistenza di acque naturali ozonizzate e probabili teorie del fenomeno. L'acqua forte delle Bagnore dol Monte Amiata. *a*, 176.
— Sulla presenza di notevoli quantità di acido borico nelle acque minerali di Salsomaggiore. *a*, 244.
— Ricerche sulla radioattività dello acque sorgive del Monte Amiata ed esperienze sulla dispersione atmosferica della regione. *a*, 258.
NORZI G. e PORLEZZA C., vedi Porlezza C.
NOTO F. e OLIVERI-MANDALÀ E., vedi Oliveri-Mandalà E.

O

ODDO B. Sulle proprietà basiche degl'indoli e sui loro polimeri. Nota IV sul gruppo dell'indolo. *a*, 385.
— Su alcuni derivati azoici della fenolftaleina e sulla costituzione dei suoi sali. Nota II sullo ftaleine. *b*, 175.
— Sintesi dei prodotti N- o C- sostituiti dello scatolo e del metilchetolo. Nota V nel gruppo dell'indolo. *b*, 199.
— Ricerche con la fenilidrazina. Sulla fenilidrazina anidra come solvente crioscopico. Nota I. *b*, 263.

— Ricerche con la fenilidrazina. Sistema fenilidrazina ed acqua, e costante crioscopica della fenilidrazina idrata. Nota II. *b*, 274.
— Ricerche con la fenilidrazina. Velocità di reazione delle aldeidi e chetoni con la fenilidrazina. Nota III. *b*, 354.
— e MAMELI R. Sull'alchilizzazione dei pirroli. I. Sintesi d retta degli omopirroli. Nota X nel gruppo del pirrolo. *b*, 504.
OLIVEEI-MANDALÀ E. Sulle costanti idrolitiche di alcuni derivati del tetrazolo. *b*, 487.
— e NOTO F. Azione dell'acido azotidrico sugli eteri dell' acido isosolfocianico ed isocianico. Costituzione dell' acido azotidrico. Nota V. *a*, 304.
— — Sopra alcune azidi dell'acido carbammico. *a*, 514.
— e CALDERARO E. Azidi dell'acido carbammico dai cheteni. Nota VII. *a*, 538.
— e PASSALACQUA T. Bistetrazolo e derivati isomeri del tetrazolo. *b*, 465.

P

PALAZZO F. C. Sulla stereoisomeria della tricloroacetaldossima. *a*, 51.
— Sulla tautomeria dell'acido fulminico. *a*, 563.
— e EGIDI V. Sul contegno della cloralossima rispetto all'acqua e agli alcali. *a*, 57.
— e MAROGNA G. Sopra alcuni acilderivati delle ammino-piridine α e β. *a*, 44.
— Sintesi di due ossitetrazoli isomeri da azoimmide ed acido fulminico. *a*, 69.
PARRAVANO N. Il sistema bismutoselenio. *a*, 201.
— Il sistema antimonio-selenio. *a*, 210.
— I fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari. VI. Casi limiti di lacuna di miscibilità allo stato liquido e allo stato solido. *a*, 220.
— Equilibri nei sistemi quaternari. VII. I cammini di solidificazione di miscugli quaternari da cui si separano cristalli misti binari o ternari. *a*, 454.
— Equilibri nei sistemi quaternari VIII. Sistemi quaternari con cristalli misti binari con lacuna di miscibilità. *a*, 469.
— Equilibri nei sistemi quaternari. IX. Sistemi quaternari con cristalli misti ternari con lacuna di miscibilità. *a*, 594.
PASSALACQUA T. e OLIVERI-MANDALÀ E., vedi Oliveri-Mandala E.
PATERNÒ E. Documenti per la storia della stereoisomeria. *b*, 501.
— e MEDIGRECEANU F. Studi sulle soluzioni colloidi. I. Ricerche sopra alcuni peptonati metallici. *a*, 439.
— e SALIMEI G. Studi sulle soluzioni colloidi. II. Sistema acido tannico-acqua-acido acetico. *b*, 245.
PELLEGRINI G. e CHARRIER G., vedi Charrier G.
— e MARINO L., vedi Marino L.
PIERONI A. Sopra un nuovo metodo per la preparazione di soluzioni colloidali. *a*, 197.
— e TONNIOLI E. Sul meccanismo di reazione nella formazione del iodoformio. *b*, 620.
PONZIO G. Sulla formazione degli azo- e dei disazofenoli. *a*, 559.
— e GASTALDI G. Sulla diamminotetrazina simmetrica. Nota I. *b*, 129.
PORLEZZA C. Contributo alla conoscenza del secondo spettro dell'idrogeno. Nota II. *b*, 109.
— Contributo alla conoscenza dello spettro a bande del tetrafluoruro di silicio. *b*, 124.
— Lo spettro a righe dell'azoto in tubo di Geissler. *b*, 699.
— e NASINI R., vedi Nasini R.
— MARINO L. e AGENO F., vedi Nasini R.
— e NORZI G. Sul tufo radioattivo di Fiuggi. Gas occlusi. Contenuto in radio ed uranio. *a*, 504.
— Concentrazione dell'emanazione radioattiva dei gas dei soffioni boraciferi mediante il carbone a bassa temperatura. *a*, 510.
— Contributo alla conoscenza del secondo spettro dell'idrogeno. *b*, 97.
— Nuovi studi sui gas dei soffioni boraciferi di Larderello. *b*, 118.
PUXEDDU E. Su alcuni nuovi polimeri dei fenoli a catena propenilica. *a*, 128.
— Azione dell'acido nitroso sull'etilisoeugenolo. *a*, 133.

R

RANUCCI C., MAZZUCCHELLI A., e SABATINI A., vedi Mazzucchelli A.
RIMINI E. Nuove ricerche sul santenone. Nota I. *b*, 522.
— e IOÑA T. Azione degli alogeni sull'artemisina. *b*, 518.
— Nuovi derivati dell'artemisina e della santonina. Nota I. *b*, 581.
ROLLA R. Sul calcolo del calore molecolare dei solfuri metallici e del potenziale elettrochimico del solfo. *b*, 545.
ROSSI G. Azione del perossido di sodio sulla benzidina in presenza di alcool etilico. *b*, 671.
— Combinazioni complesse dei sali organici con alcune basi organiche. *b*. 654.
— Della velocità di reazione fra acetato mercurico e anilina. *b*, 665.
— Tetraborato cobaltoso ed esametilentetrammina. *b*, 669.

S

SABATINI A., MAZZUCCHELLI A., e RANUCCI C., vedi Mazzucchelli A.
SALIMEI G. e PATERNÒ E., vedi Paternò E.
SCAGLIARINI G. Su alcuni nitriti instabili fissati a mezzo di basi organiche. Nota I. *b*, 452.
— Su alcuni nitriti instabili fissati a mezzo di basi organiche. Nota II. *b*, 457.
— Su alcuni nitriti instabili fissati a mezzo di basi organiche. Nota III. *b*, 461.
— e CASALI A. Ossidazione anodica dell'ammoniaca in ambiente acido in presenza di sali di argento. *a*, 30.
— e CIUSA R., vedi Ciusa R.
SCARAFIA P., e FRANCESCONI L., vedi Francesconi L.
SERNAGIOTTO E., e FRANCESCONI L., vedi Francesconi L.
SIROVICH G. Analisi del granato del fosso del Tavolato. *a*, 36.
SORGÈS F. e ERRERA G., vedi Errera G.
SPALLINO R. Sulla presenza del bario e dell'arsenico nei tabacchi lavorati italiani. *b*, 475.
— Il dosaggio della nicotina sotto forma di silicotungstato. *b*, 482.
— Nuovo metodo di dosaggio della nicotina in presenza di ammoniaca. *b*, 493.

T

TERNI A. Osservazioni sulla ricerca qualitativa del cromo. *b*, 63.
— e CIUSA R., vedi Ciusa R.
TONINELLI A. e MARINO L., vedi Marino L.
TRAETTA-MOSCA F. Sull'autolisi e sulla presenza di fermenti proteolitici nel cervello di vitella. *b*, 138.
— Sui gas che si sviluppano durante l'autolisi di alcuni organi e tessuti. *b*, 144.
— Il levulosio nelle foglie di tabacco Kentucky coltivato in Italia. *b*, 428.
— I fermenti nelle piante di tabacco Kentucky coltivato in Italia. *b*, 431.
— Il titanio ed i metalli rari nelle ceneri delle foglie di tabacco Kentucky coltivato in Italia. *b*, 437.
— Alcune ricerche sull'estratto etereo delle foglie di tabacco Kentucky coltivato in Italia. *b*, 440.
— Proteolisi dei germogli di tabacco Kentucky. *b*, 445.

V

VALLA E. e AGENO F., vedi Ageno F.
VECCHIOTTI L. Ricerche sugli idrazoni. *b*, 637.
— e CIUSA R., vedi Ciusa R.

INDICE DELLE MATERIE

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Vol. XLIII

A

Acidi organici. Basicità degli acidi organici contenenti ossidrili alcoolici. *a*, 1.
— Basicità degli acidi organici contenenti ossidrili alcoolici. *a*, 12.
Acido acetico. Studi sulle soluzioni colloidi II. Sistema acido tannico-acqua-acido acetico. *b*, 245.
— *arsenico.* Azione dell'acido arsenioso, arsenico e fosforico sull'albumina. *a*, 161.
— *arsenioso.* Azione dell'acido arsenioso, arsenico e fosforico sull'albumina. *a*, 161.
— *azotidrico.* Azione dell'acido azotidrico sugli eteri dell'acido isosolfocianico ed isocianico. Costituzione dell'acido azotidrico. *a*, 304.
— *borico.* Sulla presenza di notevoli quantità di acido borico nelle acque minerali di Salsomaggiore. *a*, 244.
— —. Volatilità dell'acido borico nel vapor d'acqua ed ebullizione delle sue soluzioni sature con fase solida. *a*, 249.
— —. Sulle combinazioni fra acido borico e mannite. *b*, 163.
— *carbammico.* Sopra alcune azidi dell'acido carbammico. *a*, 514.
— *fulminico.* Sintesi di due ossitetrazoli isomeri da azoimide e acido fulminico. *a*, 69.
— —. Sulla tautomeria dell'acido fulminico. *a*, 563.
— *ipofosforoso.* Determinazione volumetrica dell'acido ipofosforoso e degli ipofosfiti. *a*, 494.
Acido isocianico. Azione dell'acido azotidrico sugli eteri dell'acido isosolfocianico ed isocianico. Costituzione dell'acido azotidrico. *a*, 304.
— *isosolfocianico.* Azione dell'acido azotidrico sugli eteri dell'acido isosolfocianico ed isocianico. Costituzione dell' acido azotidrico. *a*, 304.
— *molibdico.* Sul potere rotatorio di alcuni complessi organici dell'acido molibdico. *b*, 26.
— *nitroso.* Azione dell'acido nitroso sull'etilisoeugenolo. *a*, 133.
— *selenioso.* Ricerche sui seleniti asimmetrici. Sui prodotti di addizione della piperidina con gli acidi selenioso e solforoso. *a*, 409.
— *solforoso.* Ricerche sui seleniti asimmetrici. Sui prodotti di addizione della piperidina con gli acidi selenioso e solforoso. *a*, 409.
— *stifnico.* Sopra alcuni prodotti di addizione dell'acido stifnico. *a*, 124.
Acqua acidulo-alcalina. L'acqua acidulo-alcalina di Uliveto. Nuova analisi e ricerche chimico-fisiche. *a*, 321.
Acque naturali. Sull' esistenza di acque naturali ozonizzate e probabili teorie del fenomeno. L'acqua forte delle Bagnore del Monte Amiata. *a*, 176.
— *sorgive.* Ricerche sulla radioattività delle acque sorgive del Monte Amiata ed esperienze sulla dispersione atmosferica della regione. *a*, 258.
Albumina. Azione dell'acido arse-

nioso, arsenico e fosforico sull'albumina. *a*, 161.

Alcool etilico. Azione del perossido di sodio sulla benzidina in presenza di alcool etilico. *b*, 671.

Aldeide. Sulla presenza della formaldeide nei succhi delle piante verdi. *a*, 38.

— Azione del cloruro di nitrosile sull'essenza di Bupleurum fruticosum. Nitrosocloruri. Derivati e prodotti di decomposizione. Aldeide diidrocuminica. a. 315.

— La Δ 1 5 diidrocuminaldeide. Il β-fellandrene nell'essenza di Bupleurum fruticosum. *a*, 394.

Aldeidi. Ricerche con la fenilidrazina. Nota III: Velocità di reazione delle aldeidi e chetoni con la fenilidrazina. *b*, 354.

Alluminio. L'impiego del cupferron nella separazione del titanio dall'alluminio. *a*. 570.

Ammoniaca. Ossidazione anodica dell'ammoniaca in ambiente acido in presenza di sali di argento. *a*, 30.

— Sulla ossidazione catalitica dell'ammoniaca. *a*, 81.

— Nuovo metodo di dosaggio della nicotina in presenza di ammoniaca. *b*, 493.

Amminocomposti. Sul comportamento del difenilchetone cogli amminocomposti. *a*. 299.

Anilina. Della velocità di reazione fra acetato mercurico e anilina. *b*, 665.

Antimonio. Il sistema antimonio-selenio. *a*, 210.

Argento. Ossidazione anodica dell'ammoniaca in ambiente acido in presenza di sali di Argento. *a*, 30.

— Le leghe ternarie di nichel-oro-argento. *b*, 609.

— Le leghe ternarie di nichel-rame-argento. *b*. 365.

Arsenico. Sulla presenza del bario e dell'arsenico nei tabacchi lavorati italiani. *b*, 475.

Artemisina. Azione degli alogeni sull'artemisina. *b*, 518.

— Nuovi derivati dell'artemisina e della santonina. *b*. 531.

Autolisi. Sull'autolisi e sulla presenza di fermenti proteolitici nel cervello di vitella. *b*. 138.

— Sui gas che si sviluppano durante l'autolisi di alcuni organi e tessuti. *b*. 144.

Azidi. Azidi dell'acido carbammico dai cheteni. *a*, 538.

— Sopra alcune azidi dell'acido carbammico. *a*, 514.

Azoto. Lo spettro a righe dell'azoto in tubi di Geissler *b*, 699.

Azofenoli. Sulla formazione degli azo e dei disazofenoli. *a*, 559.

B

Bagnore. Sull'esistenza di acque naturali ozonizzate e probabili teorie del fenomeno. L'acqua forte delle Bagnore del Monte Amiata. *a*, 176.

Bario. Gli equilibri nel sistema: cloruro di bario, nitrato di sodio, nitrato di bario, cloruro di sodio e acqua. *a*, 138.

— Sulla presenza del bario e dell'arsenico nei tabacchi lavorati italiani. *b*, 475.

Barite. Ricerche sulla preparazione tecnica della barite. *a*, 416.

— Ricerche sulla preparazione tecnica della barite. Riduzione dei solfati alcalini terrosi con differenti gas. *a*. 423.

— Ricerche sulla preparazione tecnica della barite. Su un forno rotativo atto a produrre in modo continuo solfuro di bario per riduzione del solfato con sostanze gassose. *a*, 434.

— Ricerche sulla preparazione tecnica della barite. Sulla preparazione della barite per elettrolisi delle soluzioni acquose di solfuro di bario. *b*, 1.

Basi iodoniche. Formazione spontanea di basi iodoniche contenenti iodio in un nucleo eterociclico pentaatomico. *a*. 26.

Basi organiche. Combinazioni complesse dei sali organici con alcune basi organiche. *b*, 654.

Benzidina. Azione del perossido di sodio sulla benzidina in presenza di alcool etilico. *b*. 671.

Bismuto. Sull'idrolisi del nitrato di bismuto. *a*, 97.

— Il sistema bismuto-selenio. *a*, 201.

— Ricerche sulle combinazioni subalogenate di alcuni elementi. Sul cosidetto sottoioduro di bismuto. *a*, 498.

Borati. Tetraborato cobaltoso ed esametilentetrammina. *b*. 669.

Brucina. Ricerche sulla stricnina e brucina. *b*, 59.
Bupleurol. Bupleurol. L'alcool dell'essenza di Bupleurum fruticosum. *a*, 153.
— Sul buplenrol o diidronerol. Costituzione. *a*, 576.
Bupleurum fruticosum. Bupleurol. L'alcool dell'essenza di Bupleurum fruticosum. *a*, 153.
— La Δ 1-5 diidrocuminaldeide e il β-fellandrene nell'essenza di Bupleurum fruticosum. *a*, 394.
Bupleurum Azione del cloruro di nitrosilo sull'essenza di Bupleurum fruticosum. Nitrosocloruri. Derivati e prodotti di decomposizione. Aldeido diidrocuminica. *a*, 315.

C

Calcari. I cementi ottenuti dai calcari di Pontecentesimo. *b*, 392.
Calore. Sul calcolo del calore molecolare dei solfuri metallici e del potenziale elettrochimico del zolfo. *b*, 545.
Carbone. Concentrazione dell'emanazione radioattiva dei gas dei soffioni boraciferi mediante il carbone a bassa temperatura. *a*, 510.
Cementi. I cementi ottenuti dai calcari di Pontecentesimo. *b*, 392.
Chetcni Azidi dell'acido carbammico dai cheteni. *a*, 538.
Chetolo. Sintesi dei prodotti N- o C- sostituiti dello scatolo e del metilchetolo. Nota V nel gruppo dell'indolo. *b*, 199.
Chetone. Sul comportamento del difenilchetone cogli amminocomposti. *a*, 299.
— Ricerche con la fenilidrazina. Nota III: Velocità di reazione delle aldeidi e chetoni con la fenilidrazina. *b*, 354.
Cineolo. Contributo alla conoscenza dei sali di osonio. Composti di addizione del cineolo. *b*, 712.
Cloralossima. Sul contegno della cloralossima rispetto all'acqua e agli alcali. *a*, 57.
Colloidi. Studi sulle soluzioni colloidi. I. Ricerche sopra alcuni peptonati metallici. *a*, 439.
— Studi sulle soluzioni colloidi. II. Sistema acido tannico-acqua-acido acetico. *b*, 245.
Colloidi. Sul concetto di pressione osmotica e sua applicazione alle soluzioni colloidi. *b*, 404.
Crioscopia. Ricerche con la fenilidrazina. Nota I. La fenilidrazina come solvente crioscopico. *b*, 263.
— Ricerche con la fenilidrazina. Nota II. Sistema fenilidrazina ed acqua e costante crioscopica della fenilidrazina idrata. *b*, 274.
Cristalli misti. Equilibri nei sistemi quaternari. I cammini di solidificazione di miscugli quaternari da cui si separano cristalli misti binari o ternari. *a*, 454.
— Equilibri nei sistemi quaternari. VIII. Sistemi quaternari con cristalli misti binari con lacuna di miscibilità. *a*, 469.
— Equilibri nei sistemi quaternari IX. Sistemi quaternari con cristalli misti ternari con lacuna di miscibilità. *a*. 594.
Critmene. Il critmene. Sua formola e costituzione. *b*. 66.
Crithmum. L'essenza di Crithmum maritimum Linn. di Sardegna. *a*, 446.
Cromo. Osservazioni sulla ricerca qualitativa dei cromo. *b*, 63.
Cupferron. L'impiego del cupferron nella separazione del titanio dall'alluminio. *a*, 570.

E

Elettrometallurgia. Contributo all'elettrometallurgia dello zinco. *a*, 361.
Emanazione radioattiva. Concentrazione dell'emanazione radioattiva dei gas dei soffioni boraciferi mediante il carbone a bassa temperatura. *a*, 510.
Equazione di Ostwald. Le due radici dell'equazione di Ostwald. *b*, 423.
Esametilentetrammina. Tetraborato cobaltoso ed esametilentetrammina. *b*, 669.
Essenza. Essenza della Santolina Chamaecyparissus. Formula del Santolinenone $C^{10}H^{16}O$. *a*, 90.
— Azione del cloruro di nitrosile

sull'essenza di Bupleurum fruticosum. Nitrosocloruri. Derivati e prodotti di decomposizione. Aldeide diidrocuminica. *a*, 315.
Essenza. L'essenza di Seseli-Bocconi. *a*, 402.
— L'essenza di Crithmum maritimum Linn. di Sardegna. *a*, 446.
Etilisoeugenolo. Azione dell' acido nitroso sull'etilisoeugenolo. *a*, 133.

F

β-*Fellandrene*. La Δ 1-5 diidrocuminaldeide. Il β-fellandrene nell'essenza di Bupleurum fruticosum. *a*, 394.
Fenacile. Aziono del bromuro di fenacile sulla tioresorcina. *b*, 643.
Fenilidrazina. Ricerche con la fenilidrazina. Nota I. La fenilidrazina come come solvente crioscopico. *b*, 263.
— Ricerche con la fenilidrazina. Nota II. Sistema fenilidrazina ed acqua e costante crioscopica della fenilidrazina idrata. *b*, 274.
— Ricerche con la fenilidrazina. Nota III. Velocità di reazione delle aldeidi e chetoni con la fenilidrazina. *b*, 354.
Fenolftaleina. Su alcuni derivati azoici della fenolftaleina e sulla costituzione dei suoi sali. Nota II. Sulle ftaleine. *b*. 175.
Fenoli. Su alcuni nuovi polimeri dei fenoli a catena propenilica. *a*, 128.
— Sulla formazione degli azo- e dei disazofenoli. *a*, 550.
Fermenti. Sull'autolisi e sulla presenza di fermenti proteolitici nel cervello di vitella. *b*, 138.
— I fermenti nelle piante di tabacco Kentucky coltivato in Italia. *b*, 431.
Fiuggi. Sul tufo radioattivo di Fiuggi. Gas occlusi. Contenuto in radio ed uranio. *a*, 504.
Fototropia. Influenza degli alogeni sulla fototropia negli idrazoni. *b*, 536.
— Contributo allo studio della fototropia. *b*, 674.

G

Gas. Concentrazione dell'emanazione radioattiva dei gas dei soffioni boraciferi mediante il carbone a bassa temperatura. *a*. 510.
— Nuovi studi sui gas dei soffioni di Lardereilo. *b*, 118.
— Sui gas che si sviluppano durante l'autolisi di alcuni organi e tessuti. *b*, 144.
Gesso. Osservazioni e proposte intorno ai saggi chimici del gesso. *b*, 71.
Granato. Analisi del granato del fosso del Tavolato. *a*, 36.

I

Idrazoni. Influenza degli alogeni sulla fototropia degli idrazoni. *b*, 536.
— Ricerche sugli idrazoni. 637.
Idrogeno. Contributo alla conoscenza del secondo spettro dell'idrogeno. *b*, 109.
Idrolisi. Sull'idrolisi del nitrato di bismuto. *a*, 97.
Indoli. Sulle proprietà basiche degli indoli e sui loro polimeri. Nota IV. Sul gruppo dell'indolo. *a*, 285.
Indolo. Sintesi dei prodotti N- o C-sostituiti dello scatolo e del metilchetolo. Nota V nel gruppo dell'indolo. *b*, 199.
Iodio. Su una reazione dello iodioione. *b*, 86.
Iodoformio. Sul meccanismo di reazione nella formazione dei iodoformo. *b*, 620.
Ioduro. Ricerche sulle combinazioni subalogenate di alcuni elementi. Sul cosidetto sottoioduro di bismuto. *a*, 498.
Ipofosfiti. Determinazione volumetrica dell'acido ipofosforoso e degli ipofosfiti. *a*. 494.

L

Levulosio. Il levulosio nelle foglie di tabacco Kentucky coltivato in Italia. *b*, 428.

M

Mannite. Sulle combinazioni fra acido borico e mannite. *b*, 163.
Marne. Ricerche sperimentali sulle rocce marnose dell'Umbria. *a*, 529.
Mercurio. Su un nuovo metodo di determinaziono del mercurio allo stato metallico. *b*, 603.
— Della velocità di reazione fra acetato mercurico e anilina. *b*, 665.
— Combinazioni basiche mercuri-ramiche. *b*, 708.
Molibdenite. Analisi di una molibdenite di Calabria. *a*, 283.
Monte Amiata. Sull'esistenza di acque naturali ozonizzate e probabili teorie del fenomeno. L'acqua forte delle Bagnore del Monte Amiata. *a*, 176.
— Ricerca sulla radioattività delle acque sorgive del Monte Amiata ed esperienze sulla dispersione atmosferica della regione. *a*, 258.
Montecristo. Sulla presenza dell'uranio in roccie italiane. Graniti dell'isola di Montecristo e tufo radioattivito di Fiuggi. *a*, 279.

N

Nichel. Le leghe ternarie di nichel-rame-argento. *b*, 365.
— Composti del nichel monovalente. *b*, 569.
— Le leghe ternarie di nichel-oro-argento. *b*, 609.
Nicotina. Il dosaggio della nicotina sotto forma di silico-tungstato. *b*, 482.
— Nuovo metodo di dosaggio della nicotina in presenza di ammoniaca. *b*, 493.
Nitriti. Nota I. Su alcuni nitriti instabili fissati a mezzo di basi organiche. *b*, 452.
— Nota II. Su alcuni nitriti instabili fissati a mezzo di basi organiche. *b*, 457.
— Nota III. Su alcuni nitriti instabili fissati a mezzo di basi organiche. *b*, 461.
Nitrobenzolo. Sui prodotti di addizione dei derivati del trinitrobenzolo con alcune sostanze aromatiche azotate. *b*, 91.
Nitroglicerina. Sulla tensione di vapore della nitroglicerina a temperatura ordinaria. *b*, 390.

O

Omopirroli. Sull'alchilizzazione dei pirroli. I. Sintesi diretta degli omopirroli. Nota X nel gruppo del pirrolo. *b*, 504.
Oro. Le leghe ternarie di nichel-oro-argento. 609.
Osonio. Contributo alla conoscenza dei sali di osonio. Composti di addizione del cineolo. *b*, 712.
Ossiazocomposti. Eterificazione di o-ossiazocomposti. *a*, 543.
— Sul meccanismo di formazione e di scissione degli ossiazocomposti. *b*, 148.
— Eterificazione di o-ossiazocomposti. *b*, 227.
— Saponificaziono di eteri di ossiazocomposti. *b*, 563.
Ossidazione. Ossidazione anodica dell'ammoniaca in ambiente acido in presenza di sali di argento. *a*, 30
Ossidrili. Basicità degli acidi organici contenenti ossidrili alcoolici. *a*, 1.
— Basicità degli acidi organici contenenti ossidrili alcoolici. *a*, 12.
Ossichetoperinaftindene. Ossidazione dell'ossichetoperinaftindene. *a*, 583.
— Derivati dell'ossichetoperinaftindene. *b*, 632.
Ossiidrochinone. Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone. *a*, 164.
Ozonizzato Sull'esistenza di acque naturali ozonizzate e probabili teorie del fenomeno. L'acqua forte delle Bagnore del Monte Amiata. *a*, 176.

P

Peptonati. Studi sulle soluzioni colloidi. I. Ricerche sopra alcuni peptonati metallici. *a*, 439
Perinaftindantrione. Derivati del perinaftindantrione. *b*, 625.
Piperidina. Ricerche sui seleniti asimmetrici. Sui prodotti di addizione della piperidina con gli acidi selenioso e solforoso. *a*, 409.
Piperonalio. Sul prodotto di condensazione del piperonalio con l'uretano etilico. *a*, 237.
Piridine. Sopra alcuni acil-derivati delle ammino piridine α e β. *a*, 44.

Pirroli. Sull'alchllizzazione dei pirroli. I. Sintesi diretta degli omopirroli. Nota X nel gruppo del pirrolo. *b*, 504.

Polimeri. Su alcuni nuovi polimeri dei fenoli a catena propenilica. *a*, 128.

— Sulle proprietà basiche degli indoli e sui loro polimeri. Nota IV sul gruppo dell'indolo. *a*, 385.

Polimorfismo. Sul polimorfismo. *b*, 586.

Pontecentesimo. I cementi ottenuti dai calcari di Pontecentesimo. *b*, 392.

Potenziale. Sul calcolo del calore molecolare dei solfuri metallici e del potenziale elettrochimico del zolfo. *b*, 545.

Potere rotatorio. Sul potere rotatorio di alcuni complessi organici dell'acido molibdico. *b*, 26.

Pozzolana. Contributo allo studio della pozzolana. *a*. 353.

Pressione osmotica. Sul concetto di pressione osmotica e sua applicazione alle soluzioni colloidi. *b*. 404.

Proteolisi. Proteolisi dei germogli di tabacco Kentucky. *b*, 445.

R

Radio. Sul tufo radioattivo di Fiuggi. Gas occlusi. Contenuto in radio ed uranio. *a*. 504.

Radioattività. Ricerche sulla radioattività delle acque sorgive del Monte Amiata ed esperienze sulla dispersione atmosferica della regione. *a*, 258.

Rame. Le leghe ternarie di nichel-rame-argento. *b*, 365.

— Combinazioni basiche mercuriramiche. *b*. 699

Ruggine. Sulla formazione della ruggine. *a*, 288.

S

Salolo. Su alcune incompatibilità farmaceutiche del salolo. *a*, 521.

Salsomaggiore. Sulla presenza di notevoli quantità di acido borico nelle acque minerali di Salsomaggiore. *a*, 244.

Santenone. Nuove ricerche sul santenone. *b*, 522.

Santolina Chamae cyparissus. Essenza della santolina chamae-cyparissus. Formula del santolinenone $C^{10}H^{16}O$. *a*. 90.

Santolinenone. Essenza della santolina chamae-cyparissus. Formola del Santolinenone $C^{10}H^{16}O$. *a*, 90.

Santonina. Nuovi derivati dell'artemisina e della santonina. *b*.531.

Scatolo. Sintesi dei prodotti N- o C- sostituiti dello scatolo e del metilchetolo. Nota V nel gruppo dell'indolo. *b*. 199.

Seleniti. Ricerche sui seleniti asimmetrici. Sui prodotti di addizione della piperidina con gli acidi selenioso e solforoso. *a*, 409.

Selenio. Il sistema bismuto-selenio. *a*, 201.

— Il sistema antimonio selenio. *a*, 210.

Seseli Bocconi. L'essenza di Seseli Bocconi. *a*. 402.

Silicio. Contributo alla conoscenza dello spettro a bande del tetrafluoruro di silicio. *b*. 124.

Sistemi quaternari. Equilibri nei sistemi quaternari. VII. I cammini di solidificazione di miscugli quaternari da cui si separano cristalli misti binari o ternari. *a*. 454.

— Equilibri nei sistemi quaternari. VIII. Sistemi quaternari con cristalli misti binari con lacuna di miscibilità. *a*. 469.

— Equilibri nei sistemi quaternari. IX. Sistemi quaternari con cristalli misti ternari con lacuna di miscibilità. *a*, 594.

Sistemi ternari. I fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari. VI. Casi limiti di lacuna di miscibilità allo stato liquido e allo stato solido. *a*. 220.

Sodio. Azione del perossido di sodio sulla benzidina in presenza di alcool etilico. *b*, 671.

— Gli equilibri nel sistema cloruro di bario, nitrato di sodio, nitrato di bario, cloruro di sodio e acqua. *a*, 138.

Soffioni. Concentrazione dell'emanazione radioattiva dei gas dei soffioni boraciferi mediante il carbone a bassa temperatura. *a*, 510.

— Nuovi studi sui gas dei soffioni boraciferi di Larderello. *b*. 118.

Solfati. Solfati anidri: $CoSO^4$ con Li^2SO^4, Na^2SO^4, K^2SO^4. *b*. 380.

Solfuri. Sul calcolo del calore mo-

lecolare di solfuri metallici e del potenziale elettrochimico del solfo. *b*, 545.
Solfuro. Ricerche sulla preparazione tecnica della barite. Su un forno rotativo atto a produrre in modo continuo solfuro di bario per riduzione del solfato con sostanze gassose. *a*, 434.
— Ricerche sulla preparazione tecnica della barite. Sulla preparazione della barite per elettrolisi delle soluzioni acquose di solfuro di bario. *b*. 1.
Soluzioni colloidali. Sopra un nuovo metodo per la preparazione di soluzioni colloidali. *a*, 197.
Spettri. Contributo alla conoscenza del secondo spettro dell'idrogeno. *b*. 109.
— Contributo alla conoscenza dello spettro a bande del tetrafluoruro di silicio. *b*, 124.
— Lo spettro a righe dell'azoto in tubi di Geissler *b*, 699.
Spettrochimica. Per la storia della spettrochimica. *a*, 274.
— Sulla storia della spettrochimica. *a*, 488.
Stricnina. Ricerche sulla stricnina e brucina. *b*, 59.
Stereoisomeria. Sulla stereoisomeria della tricloroacetaldossima *a*, 51.
— Documenti per la storia della stereoisomeria. *b*, 501.
Subalogenate. Ricerche sulle combinazioni subalogenate di alcuni elementi. Sul cosidotto sottoioduro di bismuto. *a*. 498.

T

Tabacco. Il levulosio nelle foglie di tabacco Kentucky coltivato in Italia *b*, 428.
— Il titanio ed i metalli rari nelle ceneri delle foglie di tabacco Kentucky coltivato in Italia. *b*, 437.
— Alcune ricerche sull'estratto etereo delle foglie di tabacco Kentucky coltivato in Italia. *b*, 440.
— Proteolisi dei germogli di tabacco Kentucky. *b*. 445.
— Sulla presenza del bario e dell'arsenico nei tabacchi lavorati italiani. *b*, 475.
Tavolato. Analisi del granato del fosso del Tavolato. *a*, 36.
Tautomeria. Sulla tautomeria dell'acido fulminico. *a*, 563.
Tetrazina. Sulla diamminotetrazina simmetrica. *b*, 129.
Tetrazolo. Sintesi di due ossitetrazoli isomeri da azo-immide e acido fulminico, *a*. 69.
— Bistetrazolo e derivati isomeri del tetrazolo. *b*, 465.
— Sulle costanti idrolitiche di alcuni derivati del tetrazolo. *b*. 487.
Titanio. L'impiego del cupferron nella separazione del titanio dall'alluminio. *a*, 570.
— Il titanio ed i metalli rari nelle ceneri delle foglie di tabacco Kentucky coltivato in Italia. *b*, 437.
Tricloroacetaldossima. Sulla stereoisomeria della tricloroacetaldossima. *a*. 51.
Tufo radioattivo. Sulla presenza dell'uranio in roccie italiane. Graniti dell'isola di Montecristo o tufo radioattivo di Fiuggi. *a*, 279.
— Sul tufo radioattivo di Fiuggi. Gas occlusi. Contenuto in radio e uranio. *a*. 504.

U

Uliveto. L'acqua acidulo-alcalina di Uliveto. Nuova analisi e ricerche chimico-fisiche. *a*. 321.
Umbria. Ricerche sperimentali sullo rocce marnose dell' Umbria. *a*, 529.
Uranio. Sulla presenza dell'uranio in roccie italiane. Graniti dell'isola di Montecristo e tufo radioattivo di Fiuggi. *a*, 279.
— Sul tufo radioattivo di Fiuggi. Gas occlusi. Contenuto in radio ed uranio. *a*. 504.
Uretano etilico. Sul prodotto di condensazione del piperonalio con l'uretano etilico. *a*, 237.

V

Vannoccio Biringaccio. Sul risveglio del metodo e della pratica sperimentale e sull'opera di Vannoccio Biringuccio. *b*, 555.

Velocità di reazione. Ricerche con la fenilidrazina. Nota III. Velocità di reazione delle aldeidi e chetoni con la fenilidrazina. *b*, **354**.
— Della velocità di reazione fra acetato mercurico e anilina. *b*, **665**.

Z

Zinco. Contributo all'elettrometallurgia dello zinco. *a*. **361**.
Zolfo. Sul calcolo del calore molecolare dei solfuri metallici e del potenziale elettrochimico del solfo. *b*, **545**.